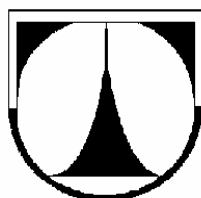


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ
Katedra textilní chemie



Štúdijský obor: 3106T 011 Chemická technológia textilní

Analýza titanu na textiliách metódou LIBS

Analysis of titanium on the textiles by LIBS Method

Bc. Katarína KOČIŠOVÁ

KTC – 626

Vedúci diplomovej práce: Ing. Mária Průšová

Konzultanti diplomovej práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Ing. Miloslav Pouzar, Ph.D.

Rozsah práce a príloh:

Počet strán:	62
Počet obrázkov:	29
Počet grafov:	12
Počet tabuliek:	7
Počet príloh:	1

Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná a spracovala som ju samostatne. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, že som v práci neporušila autorské práva (v zmysle zákona č. 121/2000 Zb. o práve autorskom a o právach súvisiacich s právom autorským).

Súhlasím s umiestnením diplomovej práce v Univerzitnej knižnici TUL.

Bola som oboznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č. 121/2000 Zb. o práve autorskom, hlavne § 60 (školské dielo).

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití mojej diplomovej práce a prehlasujem, že **s ú h l a s í m** s prípadným použitím mojej diplomovej práce (predaj, zapožičanie apod.).

Som si vedomá toho, že použiť moju diplomovú prácu, či poskytnúť licenciu k jej využitiu môžem iba so súhlasom TUL, ktorá má právo odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do ich skutočnej výšky).

V Liberci, 17. mája 2010

.....

Podpis

Pod'akovanie

Týmto by som sa chcela poďakovať Ing. Márii Průšovej, vedúcej mojej diplomovej práce za jej odborné vedenie, cenné rady a pripomienky, ktorými prispela k jej vytvoreniu.

Nemalá vďaka patrí konzultantom doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. a Ing. Miloslavovi Pouzarovi, Ph.D. za odborný prístup a rady a Ing. Jane Grabmüllerovej, z Katedry textilných materiálov.

V neposlednom rade sa chcem poďakovať aj mojím najbližším, rodine, priateľom a všetkým tým, ktorí pri mne v čase vytvárania tejto práce ochotne stáli a podporovali ma.

Anotácia

Cieľom diplomovej práce teoretickej časti je oboznámenie sa s laserovým spektrometrom LEA – S500 a s jeho charakteristickými vlastnosťami. Pozornosť je venovaná kovovému prvku – titánu.

Experimentálna časť je venovaná analýze kovového prvku titánu nanášaného na bavlnený, viskózový a vlnený materiál. Koncentrácia titánu v textilných materiáloch je stanovená metódou optickou emisnou spektrometriou s indukčne viazaným plazmatom. Kalibrácia je prevedená za pomoci laserového optického emisného spektrometru LEA – S500.

V záverečnej časti tejto práce sú spracované a zhodnotené výsledky jednotlivých meraní.

Kľúčové slová

LIBS (Spektroskopia Laserom Budeného Plazmatu), Titán

Annotation

The aim of diploma theoretical part is to introduce laser spectrometer LEA – S500 also with its characteristic properties. Main focus is given to metal element – titan.

Experimental part is focused to analyze metal element titan coated onto cotton, viscous and woolen material. Titan concentration in textile material is set determine by optical emission spectrometry with inductive fixed plasma. Calibration is adjusted by means of laser optical emission spectrometer LEA – S500.

At the end of this diploma are compiled and evaluated results from individual measurements.

Key words

LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), Titanium

OBSAH

1	ÚVOD.....	9
2	SPEKTROSKOPIA LASEROM BUDENÉHO PLAZMATU (LIBS)	10
2.1	Historický prehľad	10
2.2	Charakteristika metódy LIBS	10
2.1.1	Výhody a nevýhody metódy LIBS	11
2.2.2	Použitie metódy LIBS.....	12
2.3	Konštrukcia spektrometru LEA – S500.....	12
2.3.1	Laser.....	13
2.3.1.1.	Typy laserov	15
2.3.2	Optický systém	16
2.3.3	Spektrograf.....	16
2.3.3.1	Popis fungovania spektrálneho toku	17
2.3.4	Lineárny detektor CCD.....	18
2.3.4.1	Funkčný systém detektoru CCD	19
2.3.5	Hardware – software systém (HSS).....	20
2.4	Funkčný systém spektrometru LEA – S500	21
3	TITÁN.....	23
3.1	Výroba	24
3.2	Zlúčeniny titánu	24
3.2.1	Oxid titaničitý	25
3.2.1.1	Výroba oxidu titaničitého	26
3.2.1.2	Použitie oxidu titaničitého	27
4	EXPERIMENT	29
4.1	Použitý materiál	29
4.2	Príprava vzoriek	29
4.2.1	Použité chemikálie.....	29
4.2.2	Postup.....	30
4.3	Meranie koncentrácie titánu na rôznych materiáloch	30
4.4	Kalibrácia.....	32
4.5	Rozptyl intenzít pri meraní na textilnom materiáli	46
4.6	Vplyv počtu „Shots“	50

4.7	Rastrovacia elektrónová mikroskopia (REM)	56
4.7.1	Meranie REM	57
4.8	Vyhodnotenie	59
5	ZÁVER	60
6	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	61

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

atď.	a tak ďalej
B	Bór
C	Uhlík
CCD	Lineárny detekčný systém (Charge Coupled Device)
CO	Bavlna
CV	Viskóza
ETA – AAS	Atómová absorpčná spektroskopia s Elektrickou analýzou
F	Fluór
HSS	Hardware – software systém
ICCD	Zosilovacie zariadenie detektoru (Intensified Charge Coupled Device)
ICP – MS	Hmotnostná spektrometria s Indukčne viazaným plazmatom
ICP – OES	Optická emisná spektrometria s Indukčne viazaným plazmatom
LEA – S500	Laserový elementárny analyzátor
LED 25	Svetelný zdroj
LIBS	Spektroskopia Laserom Budeného Plazmatu (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
μs	Mikrosekunda
N	Dusík
napr.	napríklad
Nd:YAG	Pulzný laser
nm	Nanometer
PMT	Fotonásobič (photomultiplier tube)
REM	Rastrovacia elektrónová mikroskopia
tzv.	takzvané
UV	Ultrafialová oblasť
WO	Vlna

1 ÚVOD

Každý deň je iný, niečo iné a nové prináša, ako v bežnom živote, tak aj v technicko – vedeckej oblasti dochádza k rozvoju stále nových poznatkov a vedomostí, nových technológií a zariadení. Jednou z týchto technológií je aj Spektroskopia laserom budeného plazmatu (LIBS).

Táto metóda slúži ku kvalitatívnej a kvantitatívnej analýze prvkov a v poslednej dobe nachádza uplatnenie v rade ďalších oblastí. Výhodou je jednoduchosť a rýchlosť merania.

Princípom metódy je interakcia vysokoenergetického pulzu laseru so vzorkou a následná detekcia emisie vzniknutého plazmatického výboja. Vďaka tomu, že plazmat obsahuje okrem častíc v okolitej atmosfére aj excitované a ionizované častice vzorky, dá sa z emisných spektier zistiť jej prvkové zloženie.

Správnosť výsledkov závisí na parametroch, ktoré ovplyvňujú intenzitu a priebeh rozlíšeného signálu analyzovaného prvku, ako je napr. vlnová dĺžka, energia, zaostrenie laserového lúča, atď.

S novými technológiami ide dopredu aj vývoj nových typov laserov, optických vlákien a detektorov, parametre týchto metód sú neustále zdokonaľované, rozširované a nachádzajú stále širšie oblasti použitia.

2 SPEKTROSKOPIA LASEROM BUDENÉHO PLAZMATU (LIBS)

2.1 Historický prehľad

rok 1958 – Shawlow a Townes vytvorili laser pracujúci vo viditeľnej oblasti

rok 1960 – Maiman skonštruoval pulzový (rubínový) laser

rok 1962 – Brech a Cross objavili indukovanú plazmu odparovanú z materiálu pomocou rubínového laseru

rok 1964 – Runge, prevedené prvé analýzy LIBS

rok 1965 – Zeldovich a Raizer vytvorili model laserom budeného plazmatu v plyne

rok 1969 – Piepmeier a Malmstadt skonštruovali techniku dvojimpulzného budenia

začiatok 70. rokov – Jarrell-Ash a Carl Zeiss vytvorili komerčné prístroje, ktoré používali energiu laserového žiarenia k ablácii – odprašovaniu vzorky

rok 1985 – Cremers zlepšil techniku dvojimpulzného budenia

21. storočie – výsledky úsilia spoločností a výskumných laboratórií viedli k ďalšiemu vývoju a rozvoju komerčných prístrojov, nových aplikácií a teoretických modelov poskytujúcich hlboký pohľad do základov LIBS, [1].

2.2 Charakteristika metódy LIBS

Metóda LIBS alebo laserová spektroskopia využíva žiarenie mikrop plazmatu vytvoreného na povrchu testovanej vzorky laserovým pulzom k určeniu jeho chemického zloženia, [2].

2.1.1 Výhody a nevýhody metódy LIBS

Výhody:

- priama analýza pevnej vzorky – malý alebo žiadny nárok na prípravu vzorky
- malá náročnosť úpravy vzorky – úprava sa prevádza len vo výnimočných prípadoch, tzv. odstránenie nežiadúcich povrchových vlastností materiálu (napr. znečistenie povrchu)
- vzorka môže byť v akomkoľvek stave (pevnom, kvapalnom, plynnom)
- možnosť priamej skoro nedeštruktívnej a zároveň lacnej analýzy ľahkých prvkov v pevnej vzorke (B, C, F, N)
- umožňuje analýzu veľmi tvrdých materiálov, ktoré sa obtiažne rozpúšťajú, napr. keramika, supravodiče
- možnosť povrchového 2D a hĺbkového 3D mapovania pevných vzoriek
- možnosť konštrukcie prenosných zariadení
- meranie v zle dostupných a životu nebezpečných miestach – diaľková analýza
- nedeštruktívnosť vo všeobecnosti, čo je výhodné predovšetkým pre forenzné a archeometrické aplikácie
- nízka cena analýzy, schopnosť spracovania veľkého množstva vzoriek v krátkom čase

Nevýhody:

- zdĺhavá kalibrácia prístroja, preto nie je metóda vhodná pre analýzu malých sérií vzoriek
- LIBS je sekundárna metóda, tzv. nutná kalibrácia s využitím reálnych vzoriek, ktoré boli predtým analyzované inou technikou alebo použitie certifikovaných referenčných materiálov (drahé, často tieto materiály neodpovedajú analyzovanej vzorke)
- horšie detekčné limity pre väčšinu prvkov v porovnaní s roztokovými metódami ETA – AAS (Atómová absorpčná spektrometria s Elektrickou analýzou), ICP – OES (Optická emisná spektrometria s Indukčne viazaným plazmatom) a hlavne ICP – MS (Hmotnostná spektrometria s Indukčne viazaným plazmatom), [3][4][5].

2.2.2 Použitie metódy LIBS

Metóda LIBS má svoje využitie pre kvalitatívne, kvantitatívne a polokvantitatívne analýzy elementárnych zložiek materiálov, nečistôt, vo všetkých fázach výroby a tiež pre kontrolu hotových produktov na stavebné materiály, tehliarske továrne, odkryté stavebné bane, továrne na sklo, rudy a spracovateľské podniky, laboratórne podniky.

Ďalšie využitie:

- *v oblasti životného prostredia* – analýza zvyškov ropy, morských rias, toxických látok (kovov) v odpadových vodách
- *vo farmaceutickej oblasti* – rýchla analýza tabletiiek
- *v archeologickej oblasti* – určenie zloženia malieb (identifikácia pigmentov na maľovaných plochách), keramiky, šperkov, olejomalby, identifikácia starovekých zliatin, rukopisov a väzby látok
- *vesmírna oblasť* – výzkum
- *v oblasti vývoja nových materiálov* – presná identifikácia
- *medicínske a biologické aplikácie* – prítomnosť stopových minerálov v zuboch, prítomnosť minerálnych látok v ľudskej koži a ľudských vlasoch
- *vojenské a bezpečnostné aplikácie* – analýza výbušnín, výbušných zariadení (míny, chemické látky,...)odhalenie možnej teroristickej hrozby, [1][6].

2.3 Konštrukcia spektrometru LEA – S500

Súčasťou metódy LIBS je prístroj laserový optický emisný spektrometer LEA – S500, ktorý bol konštruovaný pre:

- stanovenie chemického zloženia kovov, zliatin, plastov, skla, keramiky, lisovaných práškov, kombinovaných a kompozitných materiálov, minerálov a iných látok a materiálov
- meranie koncentrácie prvkov a ich zlúčenín vo vzorke vybraných pre analýzu
- analýzu povrchu vzorky vo vybraných špecifických bodoch – oblastiach, s využitím polohy a vizualizačných systémov.

Spektrometer LEA – S500 sa skladá z nasledujúcich základných prvkov:

- *laser* (zdroj žiarenia)
- *optický systém*
- *spektrograf* – systém pre zber, prenos a priestorový rozptyl svetla
- *lineárny detektor CCD* – spektrum detekčného systému
- *hardware – software systém (HSS)* – spracovanie a archivácia získaných spektier a analýza výsledkov

Okrem toho spektrometer obsahuje radu ďalších služieb, ktoré zabezpečujú ľahkú a bezpečnú prevádzku spektrometru, ako napr. evakuačný systém pre odstránenie vzduchu z pracovnej komory, vizualizačný systém pre vizualizáciu povrchu vzorky a lokalizačný systém pre zistenie pozície vzorky vhodným spôsobom s ohľadom na laser, [6].

2.3.1 Laser

Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, v preklade zosílenie svetla stimulovanou emisiou žiarenia) vo všeobecnosti sa môže definovať ako optický zdroj elektromagnetického žiarenia, tzv. svetla v širšom zmysle.

Je tvorený tromi základnými súčasťami – laserovým aktívnym prostredím, rezonátorom a zdrojom energie.

Laserové aktívne prostredie, v ktorom prebieha zosilovanie žiarenia, prostredím môžu byť látky, ako napr. plyn alebo zmes plynov, monokryštál, kvapalina, organické farbivá, atď.

Vo viacerých laseroch svetlo prechádza tzv. *rezonátorom* – optickou dutinou vymedzenou zrkadlami. Vo väčšine prípadoch je rezonátor tvorený dvoma zrkadlami, z nich je jedno odrazivé a to druhé čiastočne priepustné. Tieto zrkadlá sa najviac vyrábajú z dielektrického zrkadla – elektricky nevodivého alebo z lešteného kovu – zlata. Na polomere zrkadiel a dĺžke rezonátora závisí stabilita žiarenia v rezonátore.

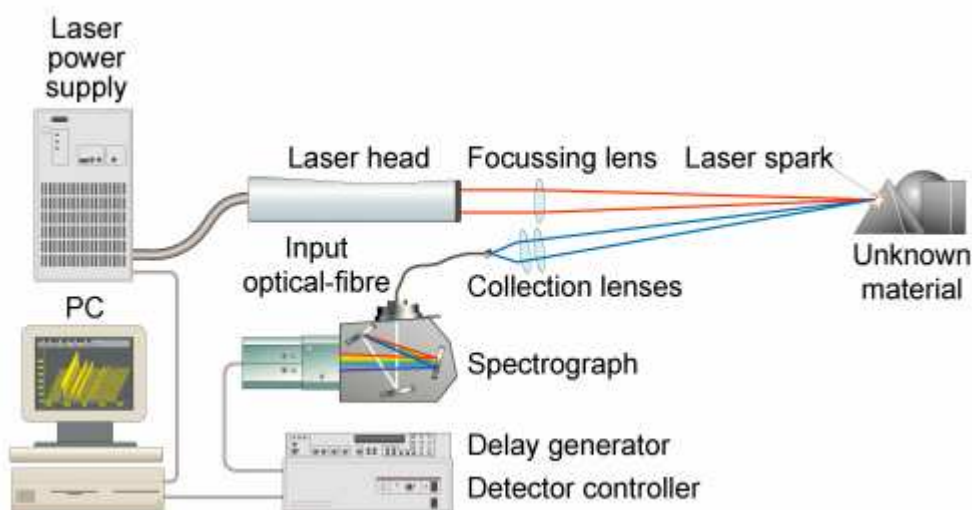
Zdroj energie môže predstavovať napr. výbojka, do ktorej je dodávané dostatočné množstvo energie. Výbojka vybudí elektróny zo základnej energetickej hladiny aktívneho prostredia do vyššej energetickej hladiny, a tým dôjde k excitácii elektrónov

a k vzniku inverznej populácie. Pri prestupe do nižšej energetickej hladiny dochádza k vyžiareniu (emisii) energii vo forme fotónov. Tieto fotóny interagujú s ďalšími elektrónmi inverznej populácie, a tým spúšťajú tzv. stimulovanú emisiu fotónov s rovnakou frekvenciou a vlnovou dĺžkou, [7][8].

Spektrometer LEA – S500 využíva výkonný pulzný laser – Nd:YAG laser (yttrito – hlinitý granátový laser dopovaný iónami neodynu Nd^{3+}), ktorý pracuje v IČ oblasti elektromagnetického spektra o vlnovej dĺžke 1064 nm. Princíp laserovej operácie je založený na generovaní stimulovaného žiarenia v aktívnych elementoch z Nd^{3+} :YAG kryštálov čerpaných pri iskrení xenónovej výbojky. Špeciálne konštruovaný laser umožňuje prevádzať analýzu, ktorá výrazne minimalizuje interakciu medzi jednotlivými prvkami a tým poskytuje obecné kalibračné krivky pre rôzne koncentrácie prvkov.

Laserový lúč smeruje priamo na povrch analyzovaného materiálu za pomoci optického systému s premenlivou ohniskovou vzdialenosťou. Špecifickým znakom použitia laseru je jeho schopnosť pôsobiť v dvojitom pulznom režime, čo znamená, že sú vytvorené dva laserové impulzy s identickými parametrami (rýchlosťou impulzu 1 MHz).

Impulzné oneskorenie od prvého impulzu je 0 – 20 μs . Odber tepla je koordinovaný chladiacou jednotkou (destilovaná voda), ktorá preteká celou budiacou dutinou, [1][6][22].



Obrázok 2-1 Schéma zapojenia aparatury LIBS, [9]

2.3.1.1. Typy laserov

Poznáme lasery rozdielnych typov aktívneho prostredia a konštrukčných usporiadaní. Delia sa podľa materiálu aktívneho prostredia, ďalej podľa časového priebehu intenzity emitovaného žiarenia alebo podľa spektroskopického chovania.

Delenie laserov podľa materiálu aktívneho prostredia:

1) *Pevnolátkové lasery* (rubínový, neodymový) – majú aktívne prostredie v pevnom stave.

Aktívne prostredie *rubínového laseru* je zafír dopovaný chrómom. Štruktúra energetických hladín je trojhladinová. Emitované žiarenie má vlnovú dĺžku 694,3 nm.

Aktívne prostredie *neodymového laseru* (Nd:YAG laser) je yttrium aluminium granát ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopovaný neodymom. Štruktúra energetických hladín je štvorhladinová. Emitované žiarenie má vlnovú dĺžku 1064 nm, [8][10].

2) *Plynové lasery* (He – Ne laser, CO_2 laser, argon – iontový laser, excimerové lasery) – aktívne prostredie týchto laserov tvoria atómy, ionty, molekuly alebo ich zmesi v plynnej fáze.

Helium – neonový laser patrí medzi najznámejšie plynové lasery, využíva energetické prechody v neóne (632,8 nm) a vyznačuje sa jasnou červenou.

Argon – iontový laser emituje žiarenie vo viditeľnej a ultrafialovej oblasti, najintenzívnejší pás sa nachádza pri 514,5 a 488 nm.

CO_2 laser patrí medzi najznámejšie molekulárne lasery, aktívnym prostredím je CO_2 , infračervený laser.

Excimerové lasery využívajú excitované diméry, napr. Xe_2^* , XeCl^* , ArF^* , budenie prebieha pomocou elektrického výboja, emitujú žiarenie vo viditeľnej oblasti.

3) *Polovodičové lasery* – laserové diódy (galium arsenidový laser)

4) *Kvapalinové lasery* (farbivové lasery – rhodamin, stilben, kumarin) – aktívne prostredie je zložené z roztoku organického farbiva.

- 5) *Laser s voľnými elektrónmi* (zväzok elektrónov prechádza medzi sadou magnetov)
- 6) *Vesmírne lasery* (žiarenie pochádzajúce z iných vesmírnych objektov), [10].

2.3.2 Optický systém

Optický systém umožňujúci zaostrenie dvoch identických lúčov. Používa sa pri výrobe dvojitého laserového žiarenia. Špeciálne optické budenie umožňuje súbežné budenie z dvoch aktívnych prvkov jedného signálu (jednej výbojky). Výbojka a dva aktívne prvky sú uložené v reflektore zhotoveného z kremíkového skla s odrážajúcim povrchom. Reflektor poskytuje jednotné osvetlenie z aktívnych prvkov a rozdelenie UV žiarenia produkujúceho výbojkou. Niektorá časť z budeného žiarenia dostaná do absorpčného pásma o Nd^{3+} iónov zaznamenáva až neskoršie vybudenie, ktoré vedie k inverzii. Po dosiahnutí inverzného prahového napätia, laser začína vytvárať súvislé laserové pulzy, [6].

2.3.3 Spektrograf

Spektrograf sa používa pre zber elektromagnetického žiarenia vyžarovaného vybudenými atómami plazmy a pre priestorové rozptýlenie svetla do svojich monochromatických zložiek – pre zistenie vlnovej dĺžky rozdelenej z ich intenzity.

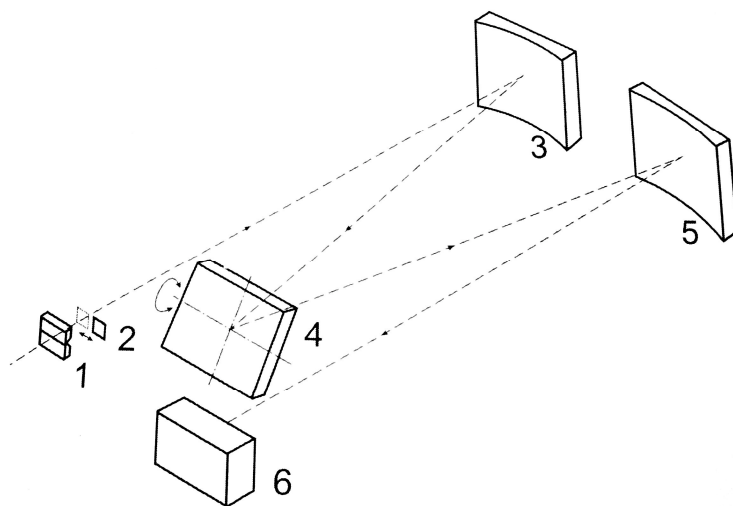
Konštrukčné parametre sa vyberajú na základe látok a materiálov, ktoré majú byť analyzované a na základe prvkov, ktoré majú byť identifikované.

Rozlíšenie, výkon a spektrálna odozva patria medzi základné a podstatné parametre spektrografu. Za najväčší informačný parameter sa považuje *lineárna disperzia* charakterizujúca lineárnu vzdialenosť medzi lúčmi dvoch vlnových dĺžok – $\text{dl}/\text{d}\lambda$. Lineárna disperzia je uvedená v jednotkách mm/nm . Pokiaľ je to potrebné, môže sa táto jednotka zmeniť a previesť na dl/pixel – táto jednotka vyjadruje skutočnú priepustnú

hodnotu prístroja s použitím CCD detektoru. Lineárny rozptyl na difrakčnej mriežke súvisí s čiarami difrakčnej mriežky, hustotou a tiež ohniskovou vzdialenosťou k objektívu v detekčnom systéme. Čím je viac drážok v milimetri v difrakčnej mriežke a čím je väčšia ohnisková vzdialenosť, tým bude vlnová dĺžka analyzovaného spektra poskytovať viac informácií. Spektrálny rozsah spektra je od 170 nm do 1100 nm. Výhodou takto širokého spektra je vysoké rozlíšenie emisných čiar, ktoré ležia blízko seba. Dá sa to použiť pri testovaní vzoriek, ktoré obsahujú veľké množstvo zložiek.

2.3.3.1 Popis fungovania spektrálneho toku

Vstupný otvor (1) je lokalizovaný v ohnisku guľatého zrkadla (3). Kombinácia vstupného otvoru (1) a guľatého zrkadla (3) umožňuje presný a rovnobežný dopad neusporiadaným svetelným lúčom na difrakčnú mriežku (4). Difrakčná mriežka (4) sa používa pre rozptyl elektromagnetického žiarenia na jeho monochromatické zložky. Guľové zrkadlo (5) je predmetom k výrobe monochromatického obrazu vstupného otvoru (1) priamo v jeho ohniskovej rovine, kde sa nachádza okno detekčného systému (6). Tým sa zabezpečilo lokalizovanie prerušovaných alebo spojených monochromatických dojmov v ohniskovej rovine, [6].



Obrázok 2-2 Schematické znázornenie spektrálneho toku, [6]

Šírka vstupného otvoru (1) ovplyvňuje rozlíšenie analyzátoru a jeho výkon. Keďže v niektorých prípadoch analyzátoru, šírka vstupného otvoru štrbiny môže byť nastavená pracovníkom – stanoví sa kritérium pre optimálnu šírku otvoru štrbiny, ktorá je stanovená vzťahom

$$a_n = \left(\frac{\lambda}{b_i} \right) \cdot F_1,$$

kde a_n ... normálna šírka štrbiny

λ ... vlnová dĺžka [nm]

b_1 ... lineárna veľkosť clony stanovujúca veľkosť lúča

F_1 ... ohnisková dĺžka v objektíve (500 mm)

Bežná šírka štrbiny je určená za pomoci Rayleighovho koeficientu. Pri používaní analyzátoru sa prístrojová priepustnosť postupne zvyšuje s rastúcou šírkou otvoru štrbiny o 10 až 20 (15 – 35 mm), pretože CCD detektor pri používaní presahuje Rayleighovo prepočítané riešenie.

2.3.4 Lineárny detektor CCD

Do oblasti detektorov spadajú komponenty a systémy pre detekciu ultrafialového, viditeľného a infračerveného žiarenia, prípadne aj rentgenového žiarenia.

V súčasnosti sa využívajú najmä detektory ICCD (Intensified Charge Coupled Device), pokiaľ chceme merať jednu vlnovú dĺžku, tak stačí použiť foto ICCD násobič.

Detektor CCD (Charge Coupled Device) – detektory, ktoré umožňujú súčasne merať viac vlnových dĺžok v širokej oblasti spektra, aby sa spektrum mohlo vôbec zobraziť. Podstatou je vnútorný fotoelektrický jav. CCD je kremíkový polovodičový čip, ktorý je zložený z štvorcových fotocitlivých jednotiek. Tieto jednotky tvoria jednotlivé body výsledného obrazu.

Už spomenutý *detektor ICCD* – zosilovacie zariadenie umiestnené v prednej časti detektoru kvôli lepšej a vyššej citlivosti a možnosti rýchleho zapnutia a vypnutia merania. Fotón od zdroja najprv dopadá na fotokatódu a vyrazí elektrón.

Elektróny sa naberajú v mikrokanáloch a potom dopadajú na fosforeskujúcu vrstvu, v ktorej sa opäť menia na fotóny. Fotóny sú prostredníctvom optických vlákien prenesené na CCD detektor, v ktorom je generovaný náboj.

Fotonásobič (PMT – photomultiplier tube) – ide o citlivý detektor, ktorý zachytí aj veľmi slabé optické signály. Fotóny sú najprv na vstupe fotokatódou vyrazené elektrónami. Elektróny sú urýchľované napätím medzi sebou tzv. dynódami. Dopad urýchlených elektrónov na dynódu vyvolá emisiu väčšieho počtu elektrónov tzv. sekundárnu emisiu, ktorej výsledkom je znásobenie počtu elektrónov. Po niekoľkých zosíleniach dopadá prúd elektrónov na anódu. Celkové zosílenie môže v niektorých prípadoch dosiahnuť až 10^8 (umožňuje pomocou fotonásobiča detekovať aj jednotlivé fotóny), [11][12].

2.3.4.1 Funkčný systém detektoru CCD

Detektor CCD je založený na princípe matice, ktorá je zložená z niekoľkých pixelov. Svetlo, ktoré dopadá na jednotlivé pixely (čip) akumuluje elektróny. Čím je vyššia intenzita dopadajúceho svetla, tým sa počet akumulovaných elektrónov mení a narastá. Pri pôsobení napätia na elektródy sú balíky elektrónov (balíky pixelov) prelievané do ďalšieho pixelu. Týmto sú prelievané do výstupného zosilňovača, kde sa elektróny prevádzajú na napätie. Napätie sa pre každý pixel zmeria a prevádza na číselnú hodnotu. Jednotlivé pixely obsahujú číselné hodnoty, ktoré tvoria dátový súbor, [4][6].

2.3.5 Hardware – software systém (HSS)

Hardware – software systém sa používa pre spracovanie a archiváciu získaných spektier a analýzu výsledkov, kontrolu. V metóde LIBS sa využíva software ATILLA2.

Software ATILLA2 sa používa pre kontrolu jednotlivých operácií v spektrofotometri. Ďalej umožňuje automatizáciu procesov meraného spektra, jeho spracovanie, vyhľadávanie, aby zabezpečil kvalitatívne, kvantitatívne a polokvantitatívne analýzy elementárneho zloženia rôznych látok a materiálov. Ďalej software poskytuje – zobrazenie polohy vzorky na monitore počas analýzy, globálnu kalibráciu, automatickú identifikáciu, kontrolu nečistôt, systém pre kontrolu stability, automatickú kalibráciu, matematické spracovanie výsledkov a následne ich vytlačenie.

Software je naprogramovaný na vykonanie niekoľkých operácií, počas ktorých sa analyzuje elementárne zloženie vzorky umiestnenej v pracovnej komore, dokumentácia a archivácia získaných dát.

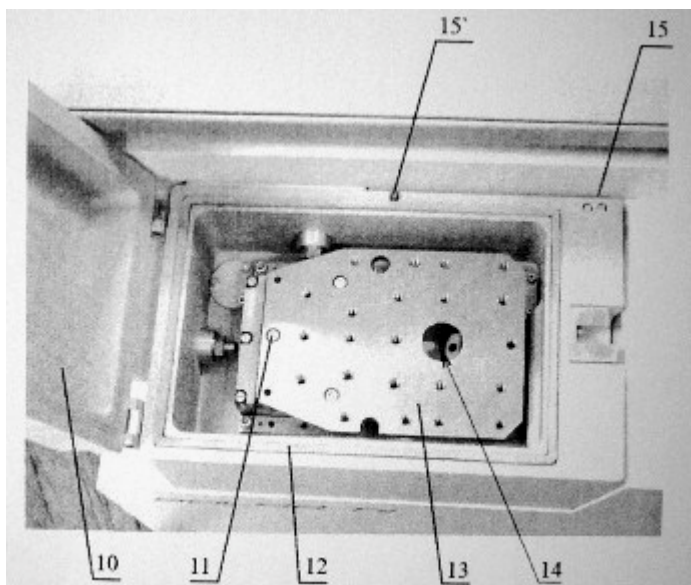
Hlavnými podmienkami, ktoré sa používajú pre tento software sú *región* a *program*.

Pojem *región* pochádza z pojmu *región spektra* (oblasť spektra). Pod týmto pojmom sa rozumie spektrálna oblasť pozorovaného poľa detektoru. Okrem toho spektrálna oblasť je ďalej charakterizovaná množstvom funkcií, napr.:

- zoznam spektrálnych čiar (aj kriviek), ktoré musia byť uvedené
- zoznam referenčných a kontrolných čiar
- parametre spektrálneho budenia a detekcie (parametre laseru, spektrálny tok, detekčný systém, systém pre čistenie)
- zoznam štandardných vzoriek
- kalibrácia a zoznam kalibračných kriviek, [6].

Okrem všetkých konštrukčných prvkov, ktoré boli spomenuté, obsahuje spektrometer aj systém na odber vzduchu z pracovnej komory. Tento systém odstraňuje produkty nachádzajúce sa mimo pracovného miesta. Slúži to k zlepšovaniu výsledkov meraní.

2.4 Funkčný systém spektrometru LEA – S500

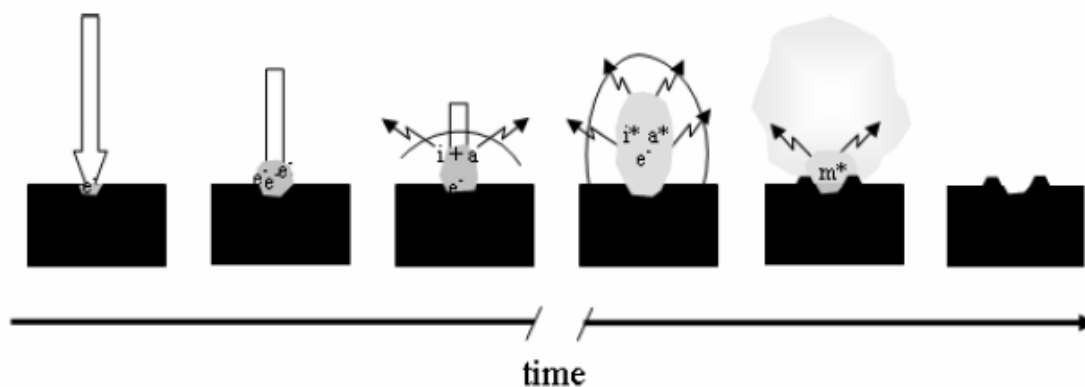


Obrázok 2-3 Pracovná komora prístroja

10 – kryt, 11 – skrutka na pripojenie konštrukcie a zaostrenie lúča, 12 – tesnenie,
13 – doska, 14 – miesto pre vzorku, 15 – 15' - zástena lúča

Analyzovaná vzorka je umiestnená do pracovnej komory prístroja s testovaným povrchom smerom nadol. Pomocou skrutky sa ručne zaostří obraz povrchu vzorky, ktorý je zabezpečený kamerovým systémom (zaostří miesto testovanej vzorky). Vzorka sa môže pohybovať v mieste snímania v dvoch kolmých rovinách. Pre čo najlepší a kvalitný obraz z kamerového systému sa používa LED 25 osvetlenie povrchu testovanej vzorky, [6].

Na povrch testovanej vzorky sa pôsobí laserovým žiarením so stálou frekvenciou impulzov. Pokiaľ sa laser sústreďuje na vzorku šošovkou a abláciou (odprašovaním) odoberie malé množstvo vzorky (pevnnej, kvapalnej alebo plynnej), dochádza k vytvoreniu vysokotepeľného plazmatu. Vzorkou emitované svetlo je zaostrené použitím šošoviek na optickom vlákne, ktoré ho doručí do spektrometru schopného vyhodnotiť spektrálne čiary. Spektrálne čiary môžu byť porovnané s databázou známych vlnových dĺžok pre identifikáciu prvkov.



Obrázok 2-4 Schéma ablácie, [1]

Na obrázku je znázornený priebeh udalostí v mieste dopadu laserového pulzu o dostatočnej energii na povrch pevnej vzorky. Na začiatku je rozpad materiálu a lokálne otepľovanie. Potom je vyprodukovaný vysokotlakový výpar, jeho rozpínanie vytvorí šokovú vlnu šíriacu sa nadzvukovou rýchlosťou. Vývoj plazmatu závisí na množstve ďalších faktorov, napr. na intenzite ožiarenia laseru [W/m^2], veľkosti výparových bubliniek a zložení výparu, na zložení a tlaku okolitej atmosféry rovnako ako na vlnovej dĺžke laseru.

Rozpad materiálu nastane vo chvíli, keď hustota voľných nosičov dosiahne cca 10^{18} elektrónov/ cm^3 . Výskyt takého množstva voľných elektrónov podporuje vznik plazmy ionizáciou, čo umožňuje jej rozšírenie v smere lúča, ktorý plazmat udržuje po zvyšok laserového pulzu.

Spôsob plazmatu sa líši podľa druhu materiálu a jeho skupenstva. Najmenšiu intenzitu k vytvoreniu plazmatu si vyžadujú látky v pevnom skupenstve, potom v kvapalnom a najvyššiu intenzitu si vyžadujú látky v plynnom skupenstve, [1].

3 TITÁN

Titán, chemická značka Ti, (lat. *Titanium*) bol prvýkrát objavený v roku 1971 anglickým chemikom Williamom Gregorom v mineráli *ilmenitu*. Izolovaný bol v roku 1910 M.A. Hunterom zahrievaním chloridu titaničitého (TiCl_4) s kovovým sodíkom v oceľovej tlakovej bombe.

Ide o ľahký, pevný, lesklý kov, ktorý je vo veľkej miere zastúpený v zemskej kôre a mimoriadne odolný proti korózii. Používa sa ako zložka pevných a ľahkých zliatin (so železom, hliníkom, vanádom, molybdénom a mnohými ďalšími prvkami), ktoré majú široké uplatnenie v mnohých odvetviach priemyslu (v kozmonautike, vojenstve, strojárstve, chemickom priemysle, v medicíne, atď.).

Jeho výrazne vyššiemu technologickému uplatneniu bráni doposiaľ vysoká cena výroby čistého kovu.



Obrázok 3-1 Práškový titán, [13]

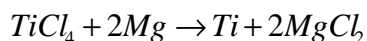
Za zvýšenej teploty titán priamo reaguje s väčšinou nekovov (s vodíkom, kyslíkom, dusíkom, uhlíkom, bórom, kremíkom, sírou a halogénmi). V zlúčeninách sa vyskytuje v mocenstve Ti^{+3} a Ti^{+4} . Zlúčeniny štvormocného titánu sú neobmedzene stále, zlúčeniny Ti^{+3} sú silnými redukčnými činidlami a pôsobením vzdušného O_2 prechádzajú na Ti^{+4} .

3.1 Výroba

Titán je siedmym najrozšírenejším kovom v zemskej kôre (obsah cca 5,7 – 6,3 g/kg). Je obsiahnutý v malom množstve vo väčšine minerálov a medzi jeho popredné rudy patrí *ilmenit* (FeTiO_3 – oxid železnato-titaničitý) a *rutil* (TiO_2 – oxid titaničitý). Zásoby týchto minerálov sa nachádzajú v Austrálii, Malajzii, Severnej Amerike, Škandinávii.

Pre svoje vysoké zastúpenie v zemskej kôre bol čistý kovový titán po dlhú dobu vzácnym a drahým kovom. Dôvodom je, že bežné hutné metódy, ktoré sa využívajú k výrobe iných kovov, sú v prípade titánu neúčinné vďaka ochote titánu reagovať za zvýšenej teploty s dusíkom, kyslíkom, uhlíkom a vodíkom.

Dnes sa pri priemyselnej výrobe titánu používa *Krollov proces*, pri ktorom sa najprv pyrolýzou ilmenitu alebo rutilu s uhlíkom a chlórrom získava chlorid titaničitý (TiCl_4). Po prečistení sa jeho pary redukujú horčíkom v inertnej argónovej atmosfére pri teplote okolo 800 °C.

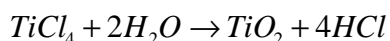


Titán, ktorý vznikol touto reakciou je tuhá, pórovitá látka, ktorá sa po odstránení chloridu horečnatého a nezreagovaného horčíka ďalej čistí, [14].

3.2 Zlúčeniny titánu

V zlúčeninách sa titán vyskytuje v mocenstve Ti^{+3} a Ti^{+4} , z ktorých len zlúčeniny štvormocného titánu sú neobmedzene stálie.

- *Chlorid titaničitý* (TiCl_4) je bezfarebná kvapalina s bodom varu 137 °C. Je základným medziproduktom pri príprave čistého titánu Krollovým procesom. Pri kontakte s atmosférickou vlhkosťou dochádza k jeho postupnej hydrolyze podľa rovnice

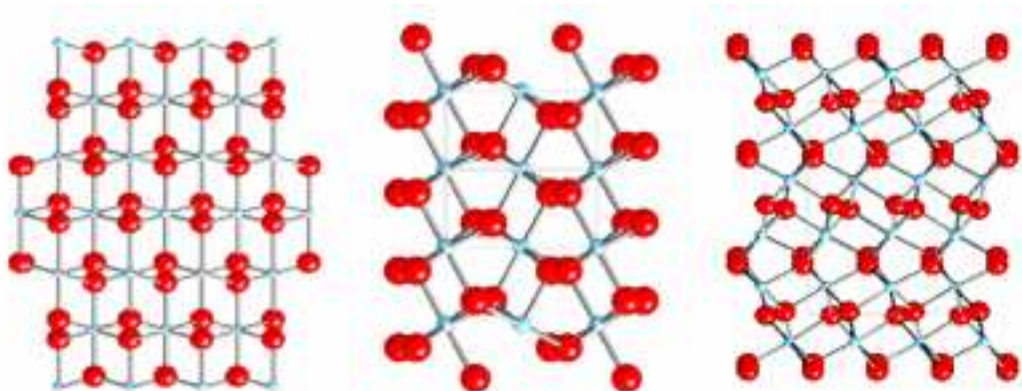
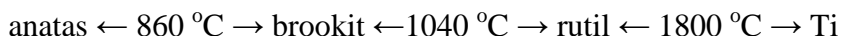


Vznikajúci oxid titaničitý vytvára intenzívny biely dym, ktorý nie je prakticky toxický. Uvedený jav nachádza využitie v pyrotechnike pri výrobe zadýmovacích granátov alebo pri vytváraní umelej hmyľ (napr. pri natáčaní filmov).

- *Chlorid titánitý* (TiCl_3) slúži ako katalyzátor (Ziegler-Nattov katalyzátor) pri polymerizácii nenasýtených uhľovodíkov.
- *Nitrid titánu* (TiN_2) patrí k najtvrdším známym látkam a prevyšuje svojou tvrdosťou i korund, 9. prvok z 10-stupňovej *Mohsovej stupnice tvrdosti*. Používa sa v brúsnych materiáloch, ale i na povrchovú úpravu titánových nástrojov – nitridovanie, pri ktorom je na povrchu nástroja určeného pre extrémne fyzické namáhanie vytvorená tenká ochranná vrstva nitridu titánu. Najdôležitejšou zlúčeninou je oxid titaničitý.
- Oxid titaničitý (TiO_2), [14].

3.2.1 Oxid titaničitý

Je najvýznamnejšou zlúčeninou titánu. Stabilná zlúčenina, ktorá sa v kryštalickom stave vyskytuje v troch kryštalických formách – *anatas*, *rutil* a *brookit*. Len v modifikácii anatasu a rutilu má oxid titaničitý technický a komerčný význam. Pri dosiahnutí určitej teploty prechádzajú jednotlivé kryštalické formy medzi sebou, [14].



Obrázok 3-2 Kryštalické modifikácie TiO_2 v poradí anatas, rutil a brookit, [15]

Tabuľka 3-1 Vlastnosti anatasu, rutilu a brookitu

Forma	Index lomu	Hustota	Rozpustnosť	Sústava
anatas	2,4880	3,9 g/cm ³	v kys. nerozpustný	štvorcová
rutil	2,903	2,3 – 2,4 g/cm ³	-	štvorcová
brookit	-	4,1 g/cm ³	nerozpustný	kosoštvorcová

Oxid titaničitý sa využíva hlavne pre svoju vysokú fotokatalytickú aktivitu, nízku cenu, vysokú účinnosť a kvantový výťažok, chemickú stabilitu, kompatibilitu s rôznymi substrátmi a reakčným prostredím. Medzi ďalšie jeho výhody patria vhodné elektrické a optické vlastnosti, biologická a chemická odolnosť, vysoká odolnosť proti fotoindukovanej korózii a tiež netoxicity, [16].

3.2.1.1 Výroba oxidu titaničitého

Surová ruda obsahujúca 90 % oxidu titaničitého je pri použití chloridovej metódy redukovaná uhlíkom pri 950 °C a následne oxidovaná chlóróm na kvapalný chlorid titaničitý (TiCl₄). Ten sa následne prečistí destiláciou a pri 1000 – 1400 °C je pomocou kyslíka premenený na oxid titaničitý.

Síranová metóda je vhodná pre rudy s nižším obsahom titánu a rudy znečistenej železom. Ako zdroj titánu je používaný ilmenit. Ilmenit sa lúhuje v koncentrovanej kyseline sírovej za vzniku síranu železitého (Fe₂(SO₄)₃) a oxidu – síranu titaničitého (TiOSO₄). Síran železitý je zredukovaný železnými hoblinami na síran železnatý (FeSO₄), ktorý je po zahutení ochladený a odfiltrovaný. Oxid – síran titaničitý je hydralizovaný varom a premenený na anatas alebo rutil. Jemné vylúčené kryštálíky sú premyté a potom kalcinované pri 800 – 900 °C, [17].

3.2.1.2 Použitie oxidu titaničitého

Pre praktické použitie je najviac vhodná amorfná prášková forma – titánová bieloba (vid'. obr. 3-3). Tento biely pigment je mimoriadne stály, zdravotne nezávadný s vysokou krycou schopnosťou a patrí preto medzi najkvalitnejšie dostupné biele pigmenty.



Obrázok 3-3 Oxid titaničitý

Ďalšie praktické použitie nachádza pri výrobe farbív, v sklárskom a keramickom priemysle, pri výrobe kvalitného papiera, ako plnivo pri výrobe plastických hmôt. Niekedy sa pridáva i do zubných pást. Účinne odstraňuje povlak zo zubnej skloviny. Vďaka tomu, že prechádza tráviacim traktom nezmenený, je používaný i v potravinárskom priemysle k bieleniu mlieka. Využíva sa aj pri výrobe sanitárnych predmetov napr. luxusných vaní a sprchovacích kútov. Ich výhodou je, že sa na nich nevytvárajú pliesne, organické nánosy, ktoré sú dnes hlavným reklamným ťahákom výrobcov čistiacich prostriedkov.



Obrázok 3-4 Oxid titaničitý ako pigment v sanitárnej technike

Okrem týchto všetkých praktických použití si aj vďaka svojim optickým vlastnostiam začína nachádzať uplatnenie v šperkárstve a v ozdobnej keramike. Jeho vysoká odrážavosť, jas a farebná stálosť ho predurčujú ako vhodný materiál pre použitie vo forme tenkých povlakov v špeciálnej optike ako sú napr. dielektrické zrkadlá [14][18].

4 EXPERIMENT

4.1 Použitý materiál

V experimentálnej časti bolo použitých k meraniu koncentrácie titánu a ku kalibrácii niekoľko druhov materiálu.

Tabuľka 4-1 Vlastnosti textilného materiálu

Vlastnosti	Materiál			
	Doprovodná bavlna (CO)	Viskóza (CV)	Vlna (WO)	Bavlna (CO)
Plošná hmotnosť [g/m ²]	120	120	175	265
Dostava osnovy [počet nití/10 cm]	320	290	230	310
Dostava útku [počet nití/10 cm]	280	240	200	150
Väzba	plátňová	plátňová	plátňová	keprová

4.2 Príprava vzoriek

4.2.1 Použité chemikálie

- Sól častíc TiO₂ (sól nanočastíc oxidu titaničitého poskytnutý firmou PRECHEZA a.s., ide o vývojovú vzorku s veľkosťou 10 nm, obsah TiO₂ v kvapaline je 10%).

4.2.2 Postup

Vzorky boli pripravené klocovaním na textilný materiál o rozmere 30x12 cm. Každá vzorka bola namočená v klocovacom kúpeli o rôznej koncentrácii titánu. Vzorka sa samostatne klocovala v pripravenom roztoku vo vaničke po dobu 2 minút, po 1 minúte bola vzorka otočená. Po naklocovaní sa vzorka odmačkla na laboratórnom fulári (viď. obr. 4-1 a)) za presne nastavených podmienok (rýchlosť fuláru – 1 m/s, prítlak valcov – $3 \cdot 10^5$ Pa). Po odmačknutí bola vzorka zasušená v zavesenom stave na ihlovom ráme sušiarenskeho zariadenia (viď. obr. 4-1 b)) po dobu 3 minút a pri teplote 90 °C. Týmto postupom boli pripravené vzorky z každého druhu materiálu.



Obrázok 4-1 Použité zariadenie

a) klocovacie zariadenie Foulard, b) sušiarenské zariadenie Werner Mathis AG

4.3 Meranie koncentrácie titánu na rôznych materiáloch

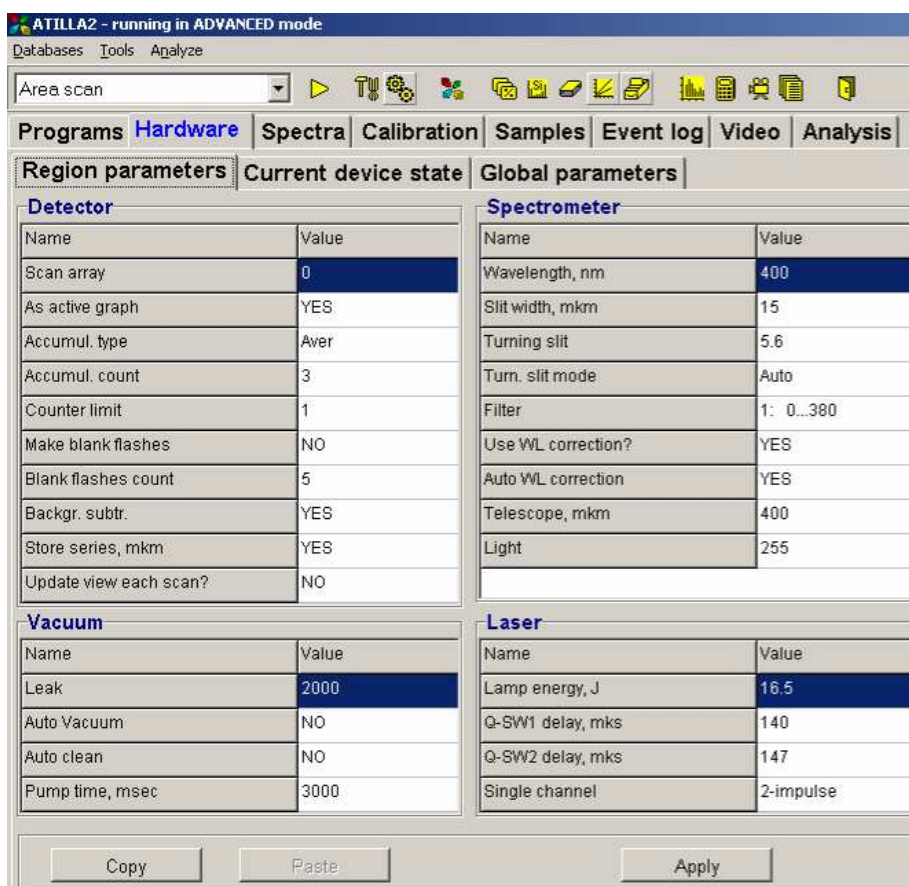
Meranie bolo prevedené na laserovom optickom emisnom spektrometri LEA – S500 (viď. obr. 4-2) v softvare ATILLA2, v ktorom bol vytvorený *región* (oblasť spektra) na zmeranie všetkých vzoriek materiálov.



Obrázok 4-2 Laserový optický emisný spektrometer LEA – S500, [19]

Jednou z najpodstatnejších vecí bolo čo najlepšie optimalizovať podmienky k meraniu (viď. obr. 4-3), ktoré boli následne nastavené v záložke *Hardware*. Po uložení vzorky do pracovnej komory a po zaostrení kamery na povrch vzorky následovalo meranie.

Meranie prebiehalo v režime *scan area*. Pri každej jednej vzorke jednotlivých materiálov o rôznej koncentrácii bolo prevedených 6 meraní. V záložke *Spektrum* sa vyhodnocovali jednotlivé spektrá, ktoré sa nakoniec uložili a s ktorými sa ďalej pracovalo.



Obrázok 4-3 Podmienky merania na prístroji LEA – S500

4.4 Kalibrácia

Obsah titánu na jednotlivých vzorkách materiálov bol stanovený metódou Optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazaným plazmatom (ICP – OES) v laboratóriu atómovej spektrometrie v Pardubiciach, (vid'. tab. 4-2). Za pomoci týchto výsledkov bola stanovená kalibrácia na vzorkách nezávisle vybraných koncentrácií, ktoré odpovedeli LIBS-u. Boli vybrané 3 spektrálne čiary odpovedajúce titánu, označené s vlnovou dĺžkou ako Ti – 1 (399,8636 nm), Ti – 2 (398,9759 nm), Ti – 3 (395,8206 nm).

Popis jednotlivých paramentrov z metódy LIBS:

Delta C avg [%] – relatívna priemerná odchýlka meranej koncentrácie od aproximovanej krivky koncentrácií

Intensity [-] – pomer intenzít analytických a porovnávacích čiar

Tabuľka 4-2 Výsledky metódy ICP – OES

Vzorka	Výsledok metódy ICP – OES [mg/kg]			
	Bavlna (plátňová)	Viskóza	Vlna	Bavlna (keprová)
1.	15,39	29,47	11,35	29,16
2.	24,97	32,72	27,44	162,05
3.	40,79	81,27	36,50	276,30
4.	121,90	149,30	41,44	439,80
5.	103,75	261,00	54,08	288,20
6.	227,90	472,00	71,60	544,10
7.	192,50	398,45	87,17	365,15
8.	348,60	512,60	145,05	378,1
9.	490,80	910,50	271,30	600,65

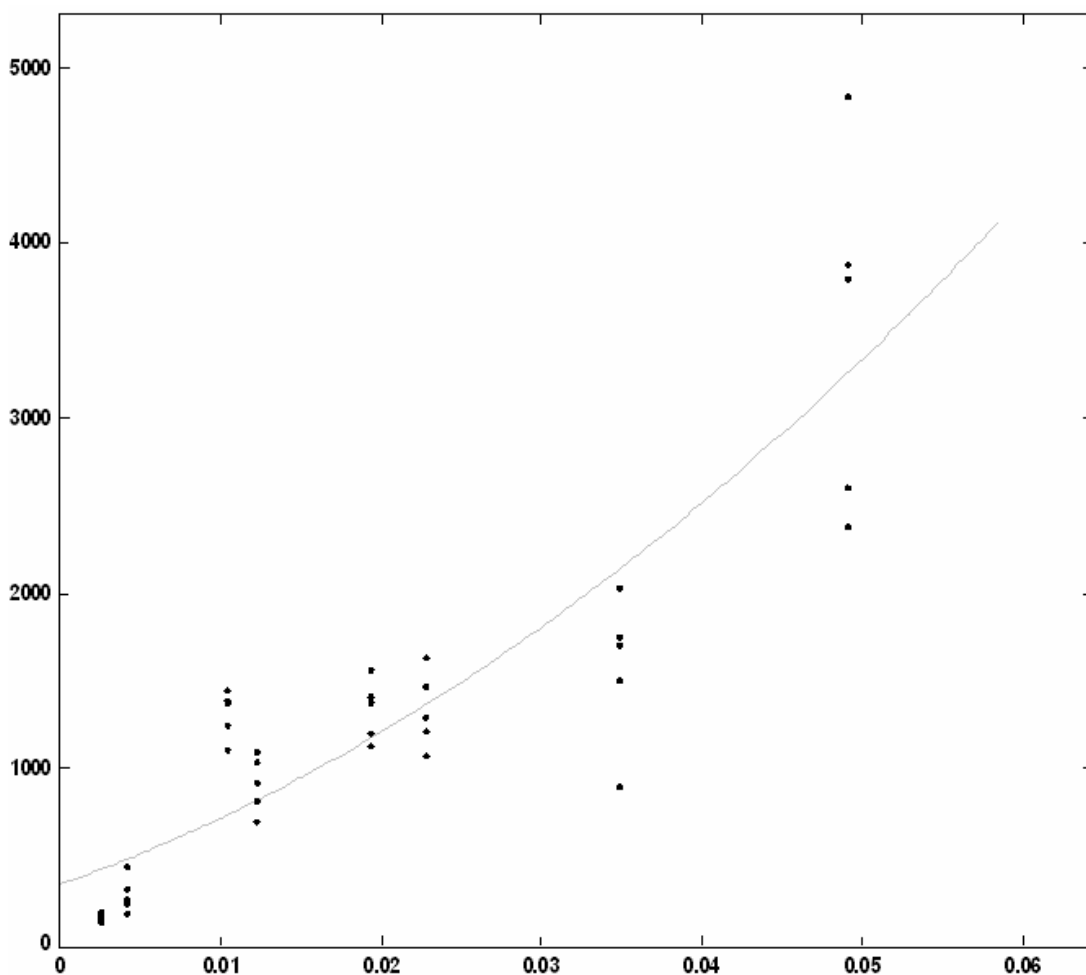
Pre jednu zo spektrálnych čiar Ti – 1 (399,8636 nm) z každého materiálu boli vytvorené kalibračné krivky, ktoré sú znázornené v nasledujúcich grafoch. Okrem kalibrácie čistej intenzity titánu s nastavením bez odčítaného pozadia bola urobená aj jej kalibrácia s nastavením s odčítaným pozadím a kalibrácia čistej intenzity titánu v porovnaní s intenzitou uhlíka. Spektrálnu čiaru uhlíka o známej vlnovej dĺžke (388,340 nm) sme si vybrali pre porovnávanie. Táto spektrálna čiara bola vybraná z databázy známych vlnových dĺžok pre identifikáciu prvkov.

Bavlna (plátňová väzba)

Delta C avg. [%] = 29,17

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-4 Kalibračná krivka bavlneného materiálu (plátňová väzba) čistej intenzity titánu s odčítaným pozadím

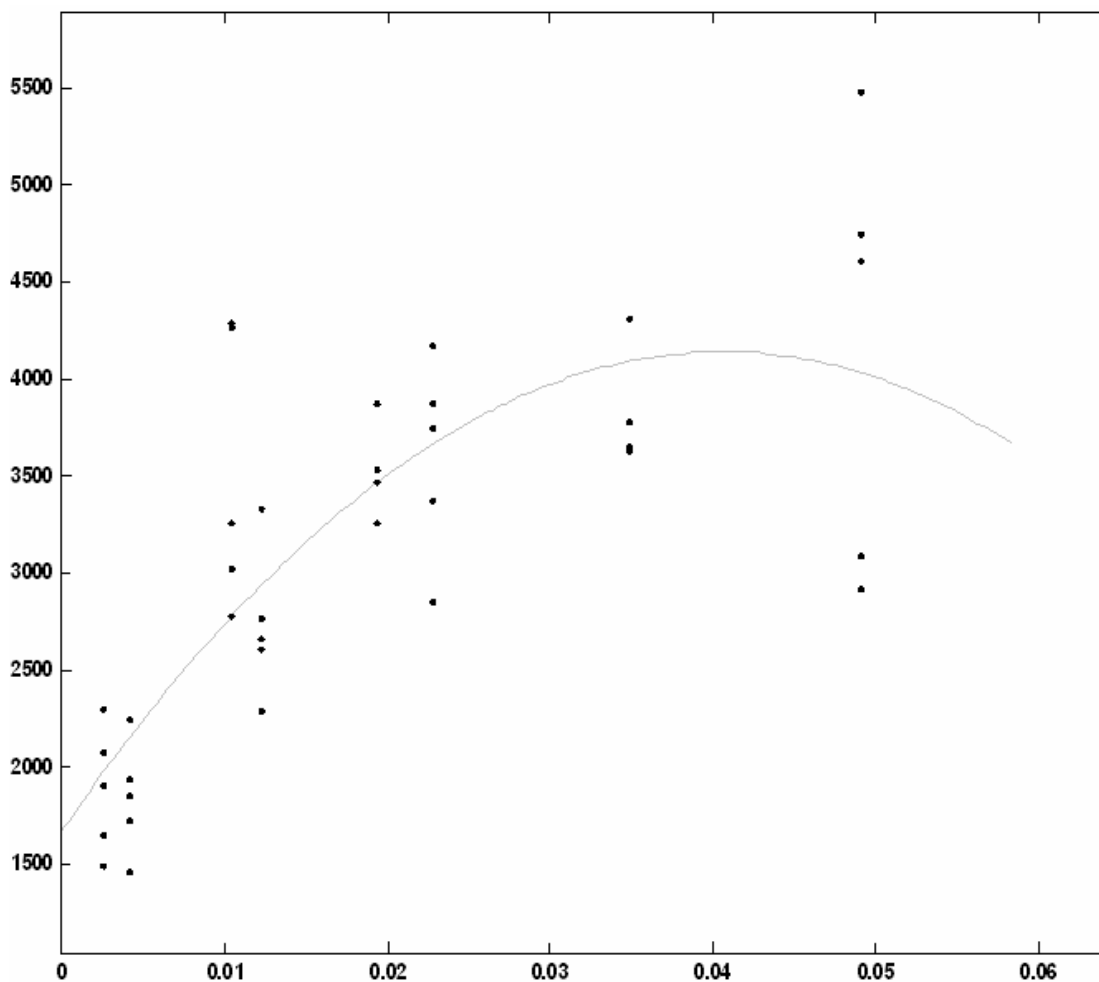
Z kalibračnej krivky bavlneného materiálu (plátňová väzba) s odčítaným pozadím je vidieť, že odchýlky čistých intenzít titánu nie sú rovnomerne rozložené. Ich vziadelnosti sa od seba líšia. Zvyšovaním koncentrácií sa odchýlky čistých intenzít zväčšujú.

Bavlna (plátňová väzba)

Delta C avg. [%] = 26,85

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-5 Kalibračná krivka doprovodného bavlneného materiálu čistej intenzity titánu bez odčítaného pozadia

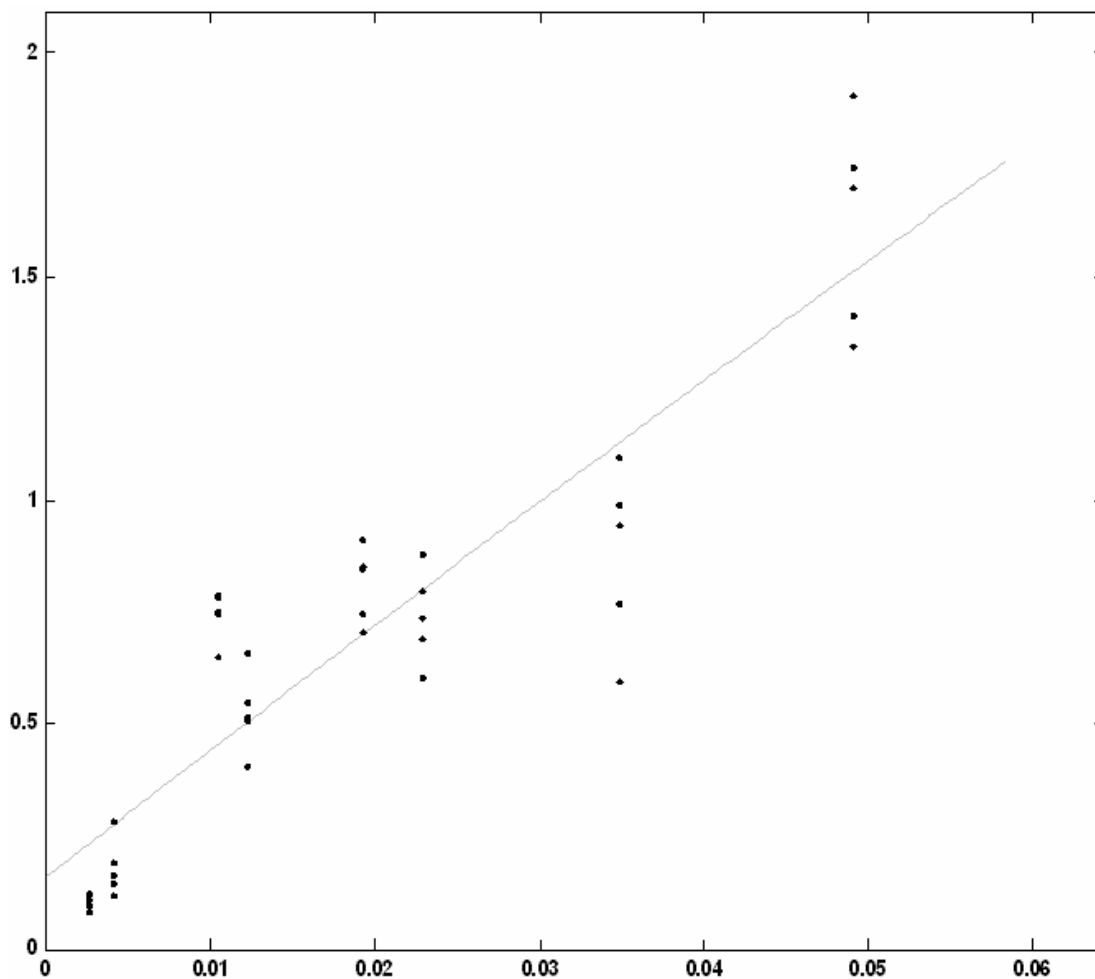
Pri bavlnenom materiáli (plátňová väzba) (vid'. obr. 4-5) sú odchýlky intenzít titánu bez odčítaného pozadia rozložené nerovnomerne vo všetkých koncentráciach.

Bavlna (plátňová väzba)

Delta C avg. [%] = 28,75

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



*Obrázok 4-6 Kalibračná krivka doprovdného bavlneného materiálu čistej intenzity
titánu v porovnaní s intenzitou uhlíka*

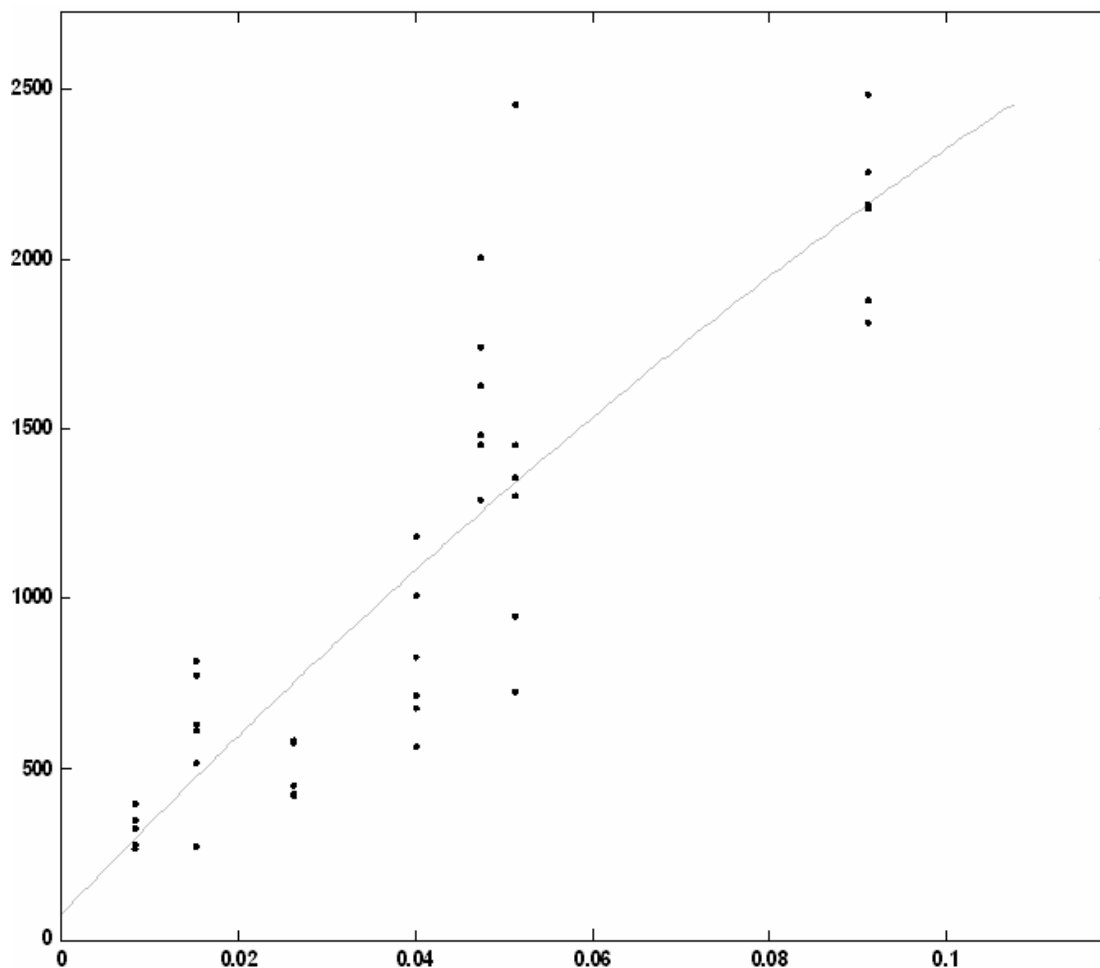
Z kalibračnej krivky bavlneného materiálu (plátňová väzba) je vidieť podobné rozostúpenie odchýliek intenzít titánu v porovnaní s intenzitou uhlíka ako v predchádzajúcich dvoch prípadoch.

Viskóza

Delta C avg. [%] = 23,97

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-7 Kalibračná krivka viskózového materiálu čistej intenzity titánu s odčítaným pozadím

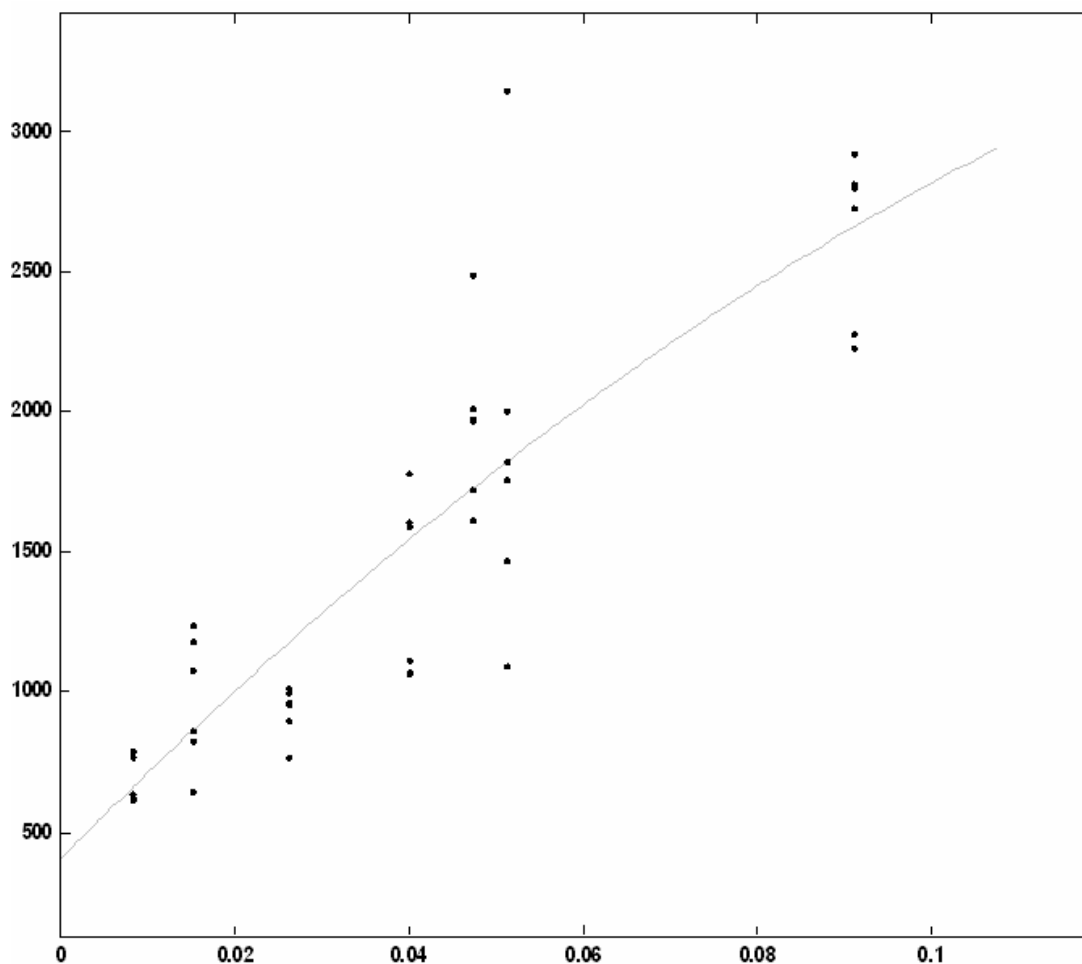
V tomto prípade vidieť z kalibračnej krivky, že pri viskózovom materiáli čistej intenzity titánu s odčítaným pozadím (vid'. obr. 4-7) sa vyskytujú rôzne odchýlky intenzít titánu pri všetkých koncentráciach.

Viskóza

Delta C avg. [%] = 18,72

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-8 Kalibračná krivka viskóзовého materiálu čistej intenzity titánu bez odčítaného pozadia

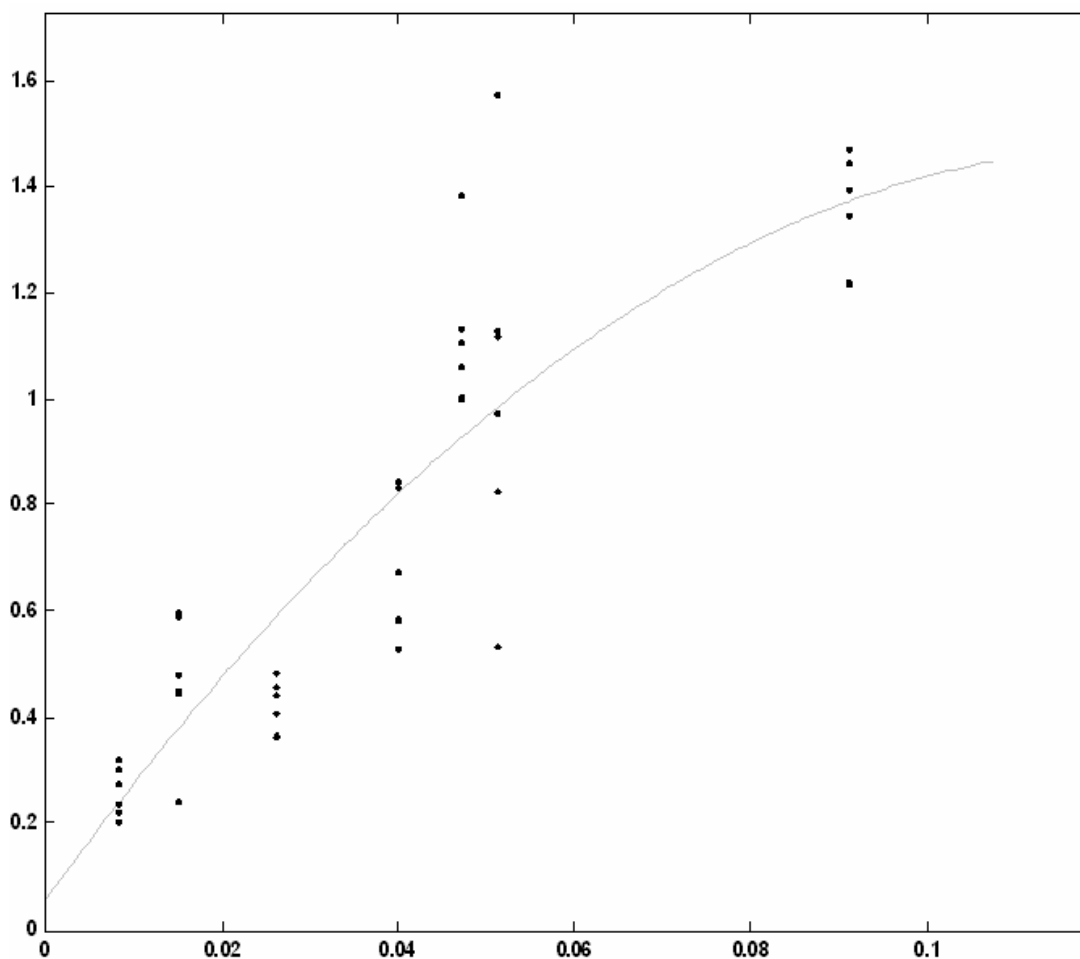
Pri kalibračnej krivke čistej intenzity titánu (vid'. obr. 4-8) bez odčítaného pozadia sa na viskózovom materiáli pri rôznych koncentráciach vyskytujú rôzne odchýlky intenzít titánu.

Viskóza

Delta C avg. [%] = 21,04

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



*Obrázok 4-9 Kalibračná krivka viskóзовého materiálu čistej intenzity titánu
v porovnaní s intenzitou uhlíka*

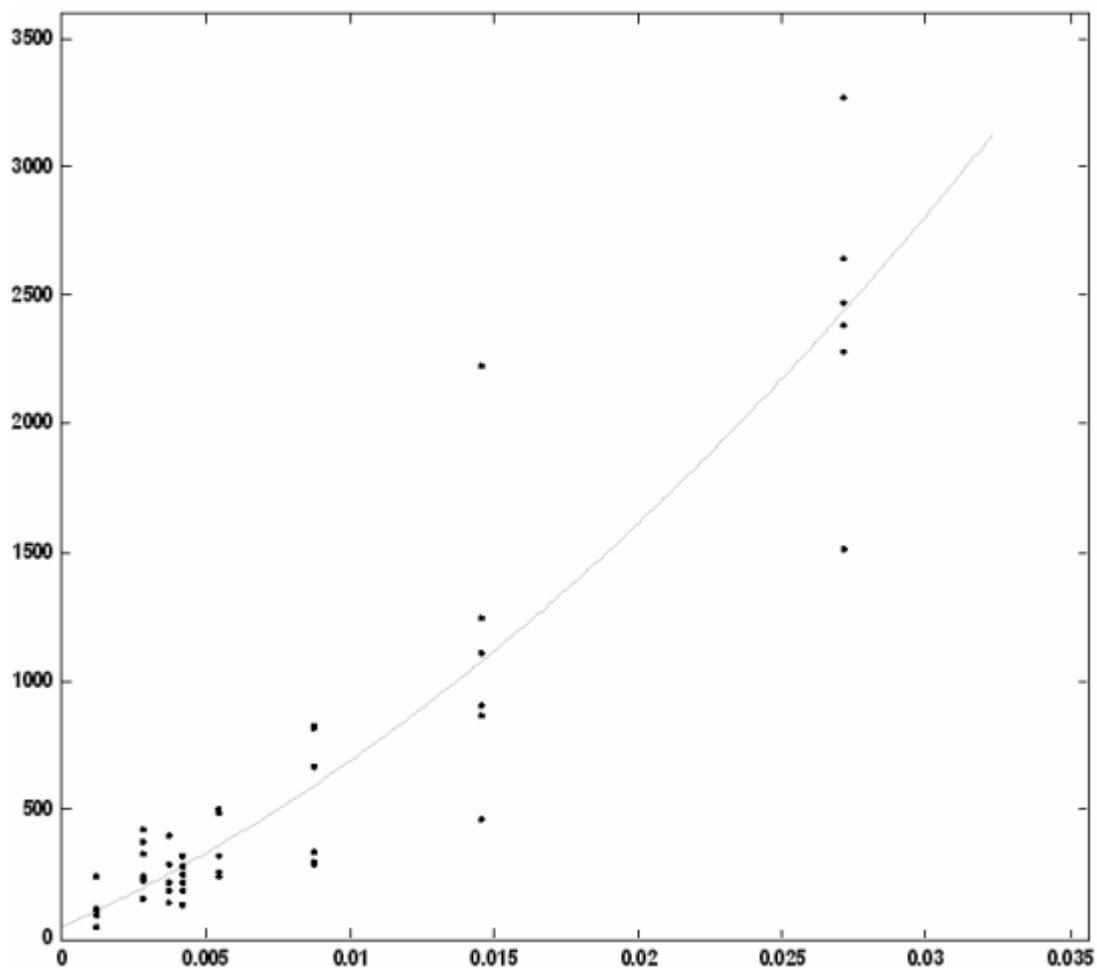
Pri intenzite titánu v porovnaní s intenzitami uhlíka (viď. obr. 4-9) na viskózovom materiáli sa znižujú ich odchýlky intenzít.

Vlna

Delta C avg. [%] = 19,76

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-10 Kalibračná krivka vlneného materiálu čistej intenzity titánu s odčítaným pozadím

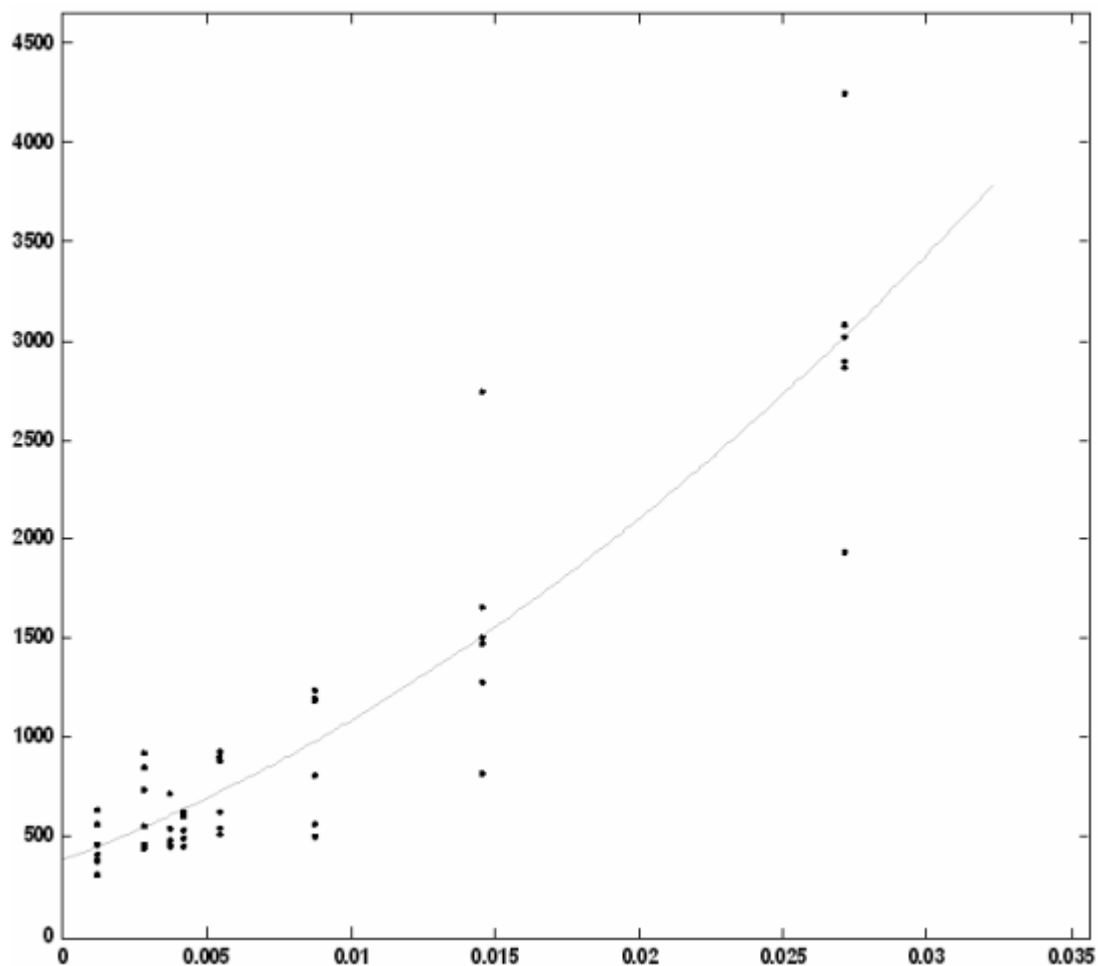
Z kalibračnej krivky pri vlnenom materiáli je vidieť podobné rozostúpenie odchýliek intenzít ako to bolo pri predchádzajúcich dvoch materiáloch bavlnenom materiáli (plátňová väzba) a viskózovom materiáli.

Vlna

Delta C avg. [%] = 28,45

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-11 Kalibračná krivka vlneného materiálu čistej intenzity titánu bez odčítaného pozadia

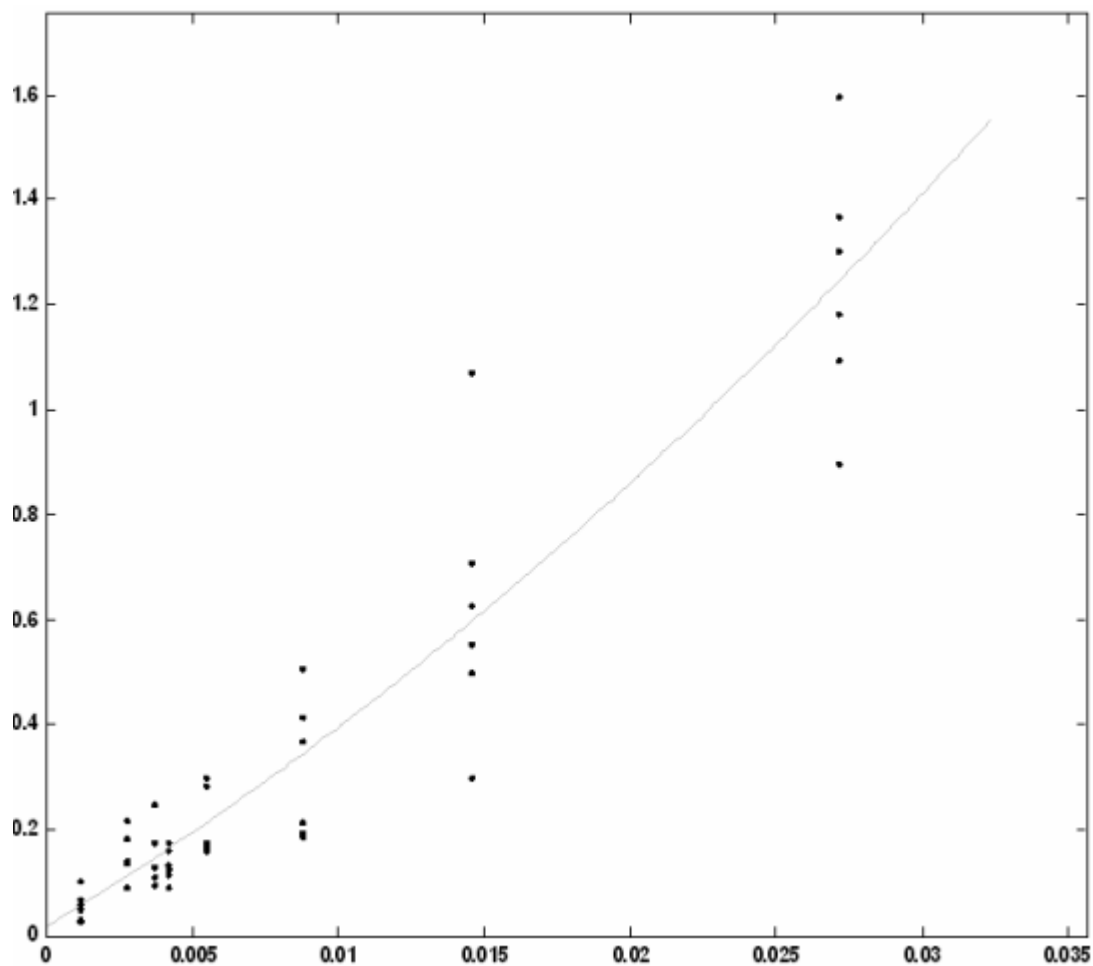
Pri odchýlkach intenzity titánu s odčítaným pozadím na vlnenom materiáli (vid'. obr. 4-11) sa v nižších koncentráciach zlepšuje rozostúpenie a vo vyšších koncentráciach sú odchýlky intenzít stále nerovnomerne rozostúpené.

Vlna

Delta C avg. [%] = 11,51

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-12 Kalibračná krivka vlneného materiálu čistej intenzity titánu v porovnaní s intenzitou uhlíka

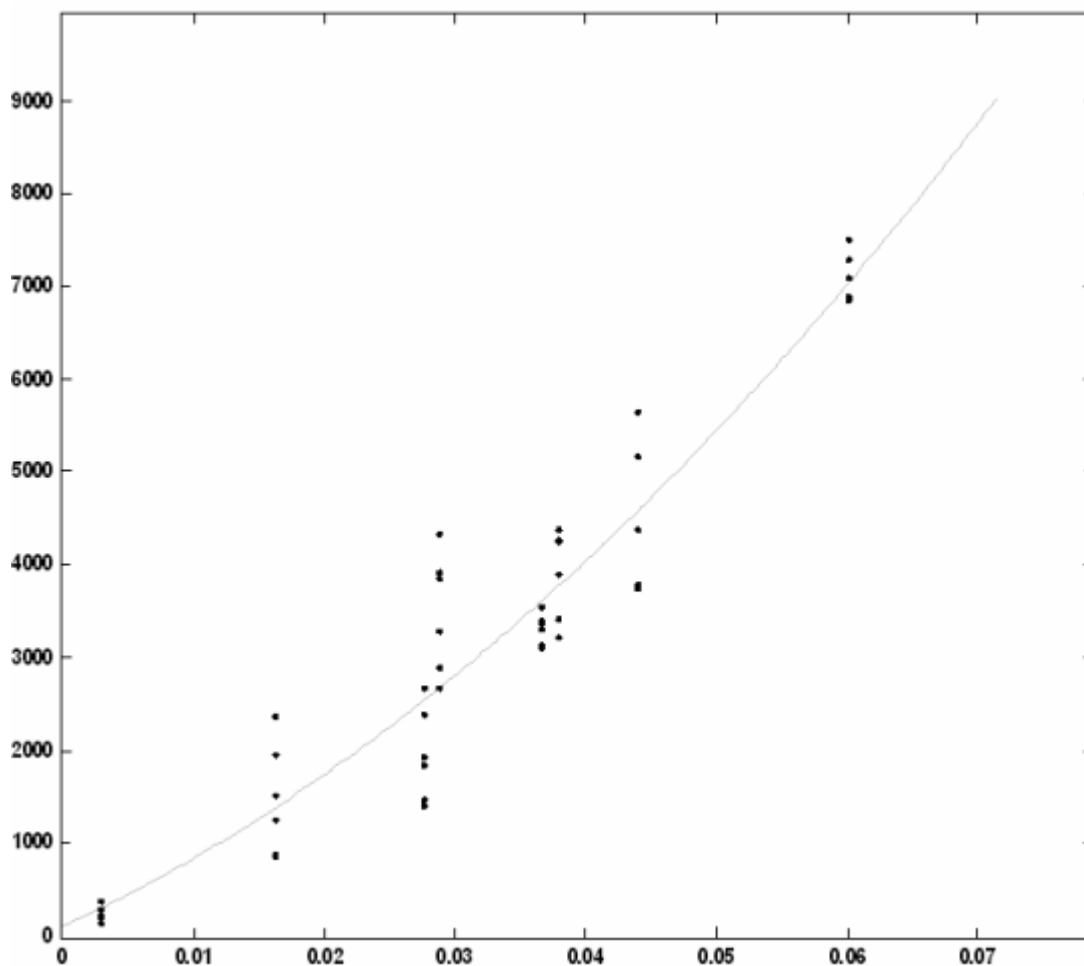
Z kalibračnej krivky vlneného materiálu (vid'. obr. 4-12) je vidieť zlepšenie odchýliek intenzít titánu v porovnaní s intenzitou uhlíka. Najlepšie je to vidieť pri nízkych koncentráciach.

Bavlna (keprová)

Delta C avg. [%] = 11,60

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



*Obrázok 4-13 Kalibračná krivka bavlneného materiálu čistej intenzity titánu
s odčítaným pozadím*

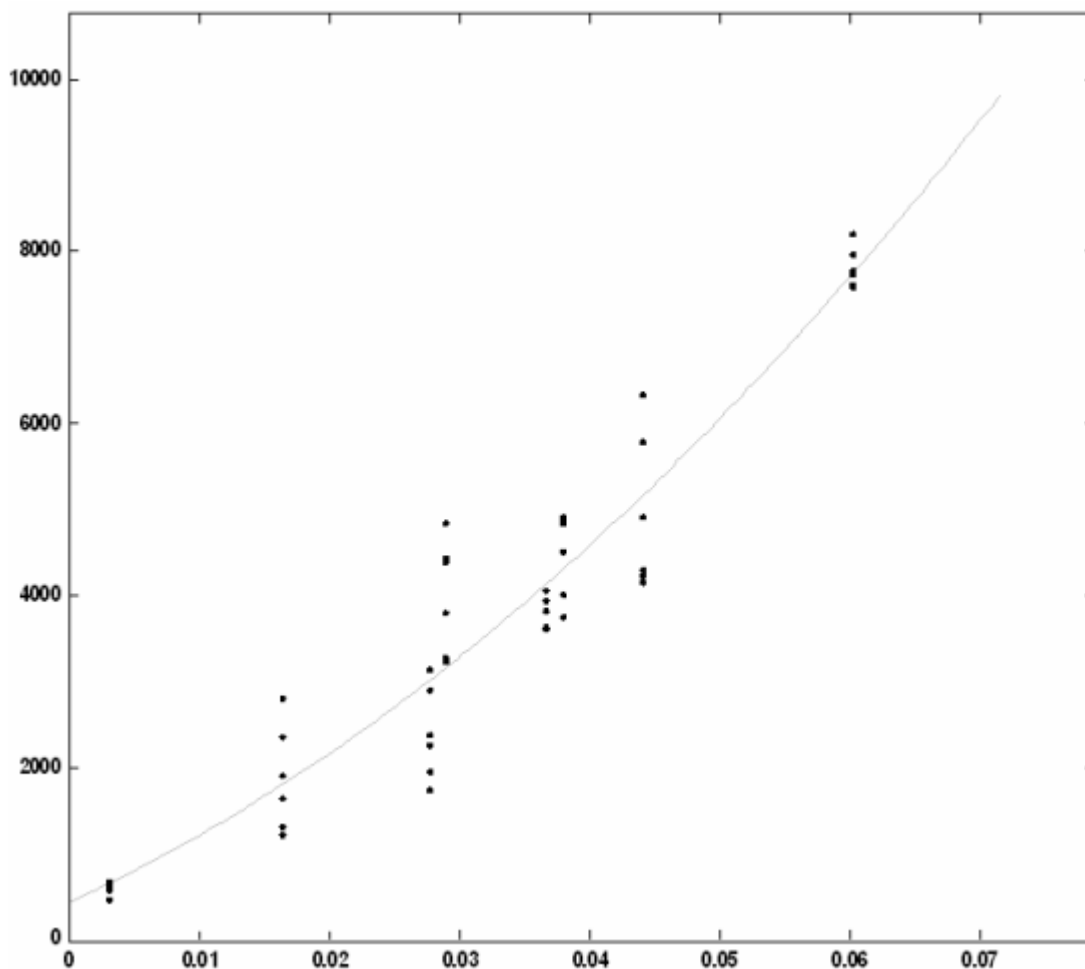
Z kalibračnej krivky bavlneného materiálu (keprová väzba) s odčítaným pozadím (viď. obr. 4-13) je vidieť zlepšenie odchýliek intenzít titánu.

Bavlna (keprová)

Delta C avg. [%] = 11,20

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



Obrázok 4-14 Kalibračná krivka bavlneného materiálu čistej intenzity titánu bez odčítaného pozadia

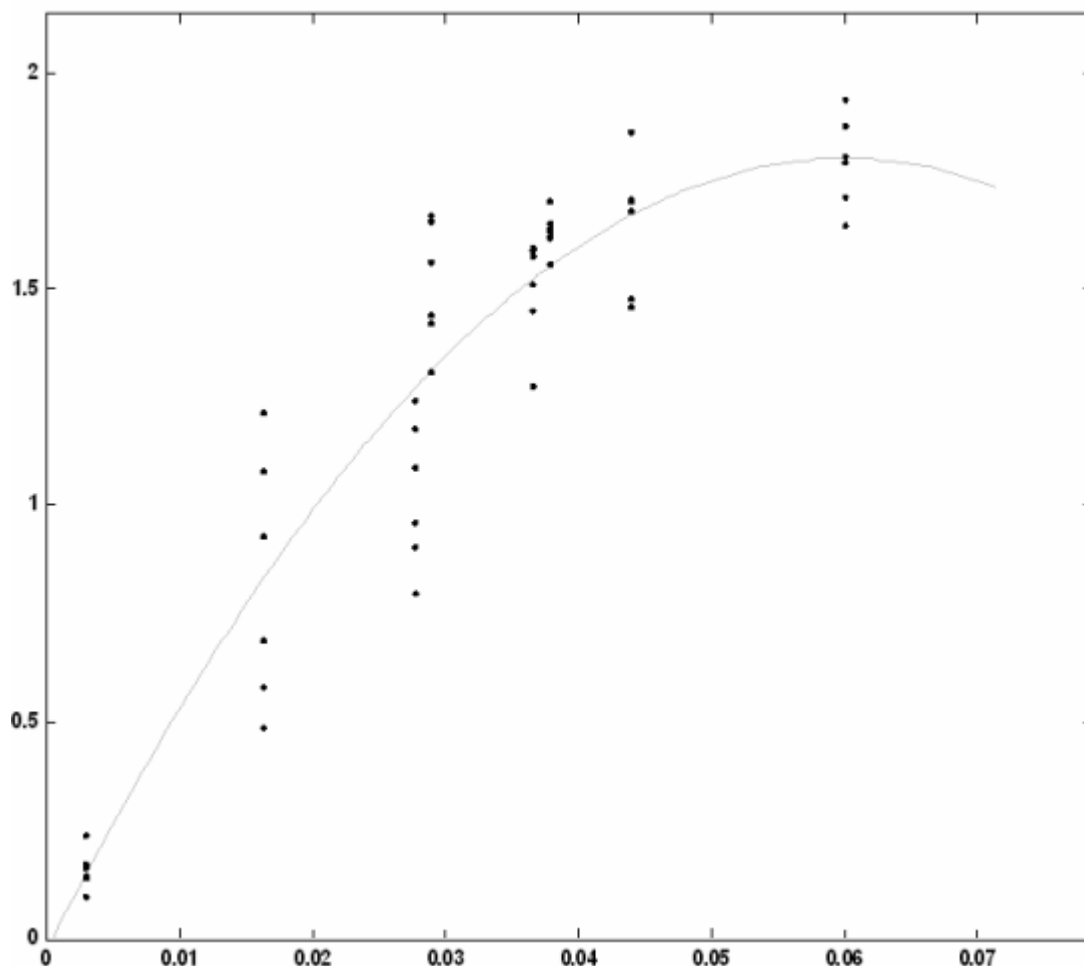
Pri bavlnenom materiáli (keprová väzba) intenzity titánu bez odčítaného pozadia je podobne ako pri intenzite titánu s odčítaným pozadím vidieť zlepšenie rozloženia odchýliek intenzít titánu.

Bavlna (keprová)

Delta C avg. [%] = 10,65

osa x: koncentrácia [%]

osa y: Intenzita titánu



*Obrázok 4-15 Kalibračná krivka bavlneného materiálu čistej intenzity titánu
v porovnaní s intenzitou uhlíka*

Aj v tomto prípade pri bavlnenom materiáli (keprová väzba) sa preukázalo pri kalibračnej krivke (viď obr. 4-15) zlepšenie odchýliek intenzít titánu v porovnaní s intenzitou uhlíka.

4.5 Rozptyl intenzít pri meraní na textilnom materiáli

Keďže odchýlky intenzít kalibračných kriviek neboli pri všetkých materiáloch ideálne, porovnávalo sa meranie rozptylu niekoľkými spôsobmi podľa rozmedzia bodov navzájom od seba. K meraniu bola zvolená vzorka z každého materiálu o rovnakej náhodne zvolenej koncentrácii titánu. Každá vzorka bola premeraná 5-krát. Podmienky počtu a rozloženia bodov sa nastavili priamo pri kalibrácii: 2x2 [1mm], 2x2 [2 mm], 3x3 [1 mm], jednotlivé body, (viď. obr. 4-16).

2x2 – zvolili sme si 4 body (postupne, aby sme sa netrafili do toho istého bodu 2-krát)

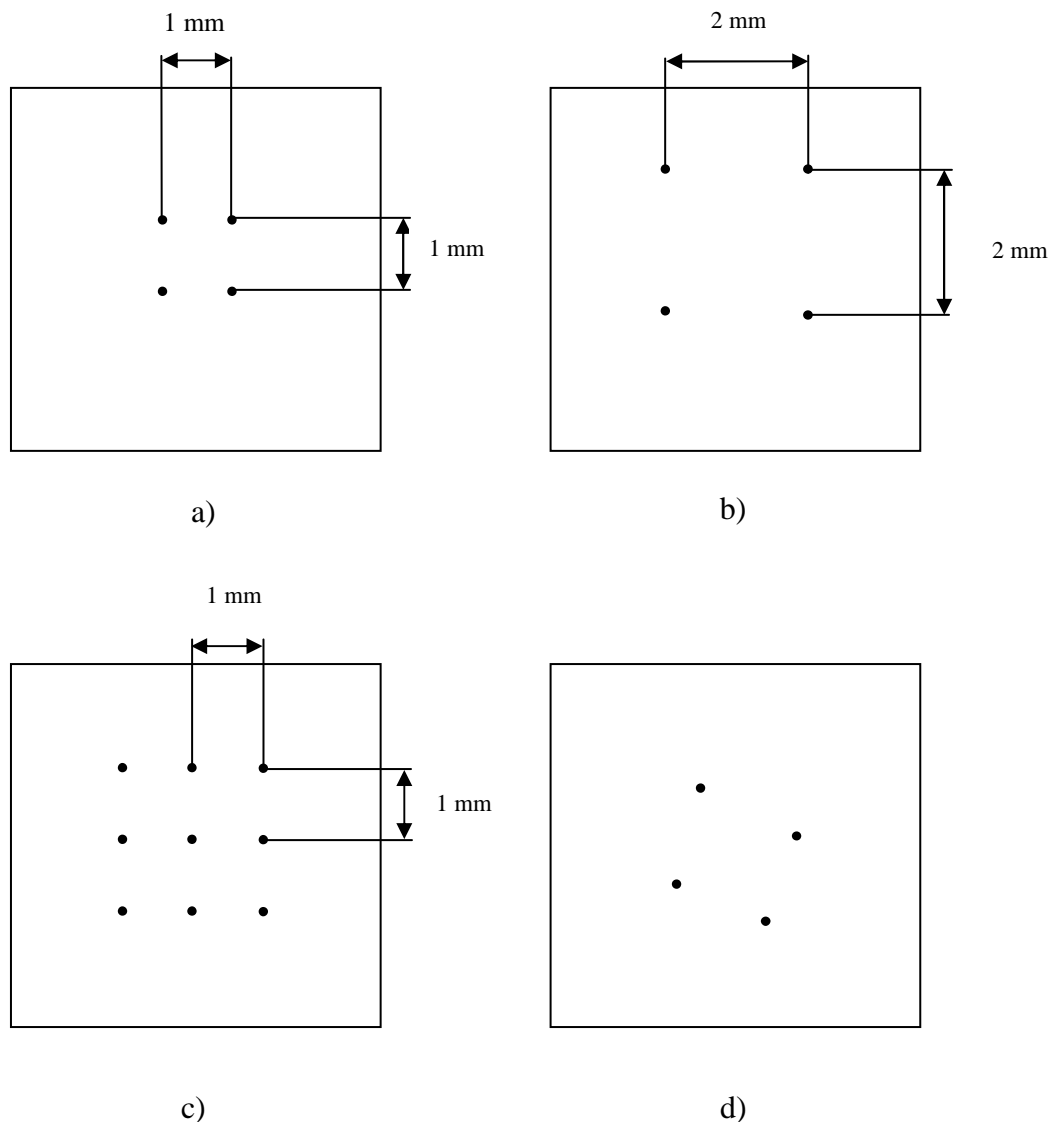
1 mm – vzdialenosť medzi 4 bodmi

2 mm – vzdialenosť medzi 4 bodmi

3x3 – zvolili sme si 9 bodov

1 mm – vzdialenosť medzi 9 bodmi

jednotlivé body – zvolili sme si 4 body ľubovoľne rozmiestnené



Obrázok 4-16 Rozloženie bodov pre meranie rozptylu odchýliek

a) 2x2 [1 mm], b) 2x2 [2 mm], c) 3x3 [1 mm], d) jednotlivé body ľubovoľne rozmiestnené

Z nasledujúcich tabuliek sú vidieť priemerné hodnoty intenzít titánu z piatich meraní, každé meranie pozostávalo zo štyroch bodov (viď. obr. 4-16 a), b), d)) s výnimkou merania 3x3 [1 mm] (viď. obr. 4-16 c)), kde sú priemerné hodnoty z deviatich bodov. Z týchto meraní bol vypočítaný konečný aritmetický priemer, smerodajná odchýlka a variačný koeficient, ktoré boli dosadené do tabuľky (viď. tab. 4-3 až tab. 4-6).

- Aritmetický priemer $\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$
- Smerodajná odchýlka $s = \sqrt{s^2}$
- Variačný koeficient $v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \text{ [%]}$

Tabuľka 4-3 Rozptyl intenzít pri meraní na bavlnenom materiáli (plátňová väzba)

Bavlna (plátňová väzba)				
Poradové číslo merania	Intenzita titánu [-]			
	2x2 [1 mm]	2x2 [2 mm]	3x3 [1 mm]	jednotlivé body
1.	0,2108	0,1794	0,2714	0,2584
2.	0,2498	0,1685	0,1323	0,2532
3.	0,2648	0,2834	0,1840	0,1878
4.	0,2319	0,2466	0,1534	0,2274
5.	0,3088	0,2682	0,1692	0,2848
aritmetický priemer	0,2532	0,2292	0,1821	0,2423
smerodajná odchýlka	0,0331	0,0467	0,0479	0,0328
variačný koeficient	0,1307	0,2038	0,2628	0,1354

Tabuľka 4-4 Rozptyl intenzít pri meraní na viskóзовom materiáli

Viskóza				
Meranie	Intenzita titánu [-]			
	2x2 [1 mm]	2x2 [2 mm]	3x3 [1 mm]	Jednotlivé body
1.	0,1133	0,1358	0,1437	0,7569
2.	0,1235	0,0735	0,1739	0,8874
3.	0,1385	0,1530	0,244	0,675
4.	0,1346	0,1158	0,1161	0,8492
5.	0,1362	0,0878	0,1373	0,7277
aritmetický priemer	0,1292	0,1132	0,1630	0,7792
smerodajná odchýlka	0,0095	0,0294	0,0445	0,0782
variačný koeficient	0,0735	0,2597	0,2730	0,1004

Tabuľka 4-5 Rozptyl intenzít pri meraní na vlnenom materiáli

Vlna				
Meranie	Intenzita titánu [-]			
	2x2 [1 mm]	2x2 [2 mm]	3x3 [1 mm]	Jednotlivé body
1.	0,0457	0,1680	0,1221	0,1332
2.	0,0672	0,1370	0,1997	0,0398
3.	0,1808	0,0858	0,1113	0,0349
4.	0,0667	0,1097	0,2990	0,0605
5.	0,0667	0,1116	0,0550	0,0788
aritmetický priemer	0,0854	0,1224	0,1574	0,0694
smerodajná odchýlka	0,0484	0,0280	0,0845	0,0355
variačný koeficient	0,5667	0,2288	0,5368	0,5115

Tabuľka 4-6 Rozptyl intenzít pri meraní na bavlnenom materiáli (keprová väzba)

Bavlna (keprová väzba)				
Meranie	Intenzita titánu [-]			
	2x2 [1 mm]	2x2 [2 mm]	3x3 [1 mm]	Jednotlivé body
1.	1,3790	1,1481	1,1881	1,3722
2.	1,4449	1,3812	1,2911	1,3791
3.	1,6735	1,1070	1,2246	1,2827
4.	1,3655	1,2325	1,2573	1,3578
5.	1,1670	1,3693	1,3074	0,6513
aritmetický priemer	1,4060	1,2476	1,2537	1,2086
smerodajná odchýlka	0,1628	0,1119	0,0435	0,2808
variačný koeficient	0,1158	0,0897	0,0347	0,2323

Rozptyl intenzít nevykazoval nejakú viditeľnú závislosť, čo sa týka závislosti bodov podľa rôznych spôsobov meraní pri jednotlivých materiáloch. Rozptyly sa pohybovali v približných hodnotách.

4.6 Vplyv počtu „Shots“

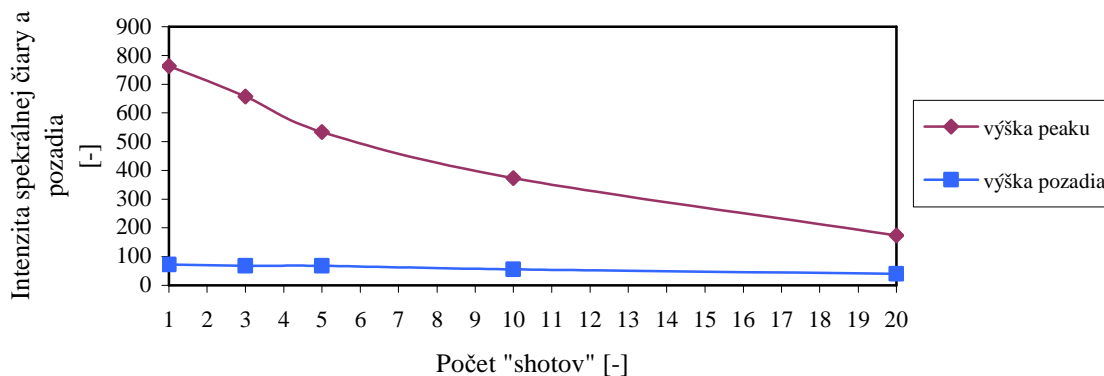
V tejto časti práce sme sledovali ako sa bude chovať povrch textilného materiálu po preniknutí ľubovoľne zvoleného počtu „shotov“. „Shot“ je výraz pre zásah laseru do jedného miesta, pre získanie jedného spektra.

Nami zvolené „shots“ v počte 1, 3, 5, 10 a 20 boli urobené na povrchu každého textilného materiálu.

Pre testovanie chovania povrchu textilného materiálu po zásahu „shotov“ sme si zvolili materiály, na ktorých bol nanosený titán o zvolenej koncentrácii. Pre bavlnený materiál (keprová väzba) sme zvolili viaceré koncentrácie. Pracovali sme v režime scan in region a počet nami zvolených odstrelov sme nastavovali v záložke *Hardware*.

Z následujúcich grafov vyplýva, že čím bol vyšší počet „shotov“, tým sa nám intenzita spektrálnej čiary a pozadia znižovala. Znamená to, že titán sa mohol nachádzať len na povrchu vlákien textilného materiálu (pokrýval len povrch vlákien). Po prvom „shote“ sa titán mohol odprášiť (niektoré častice titánu mohli byť odprášené) a pri vyššom počte „shotov“ by sa na povrchu už nemusel titán vôbec nachádzať (viď. obr. 4-18 až 4-21 a príloha).

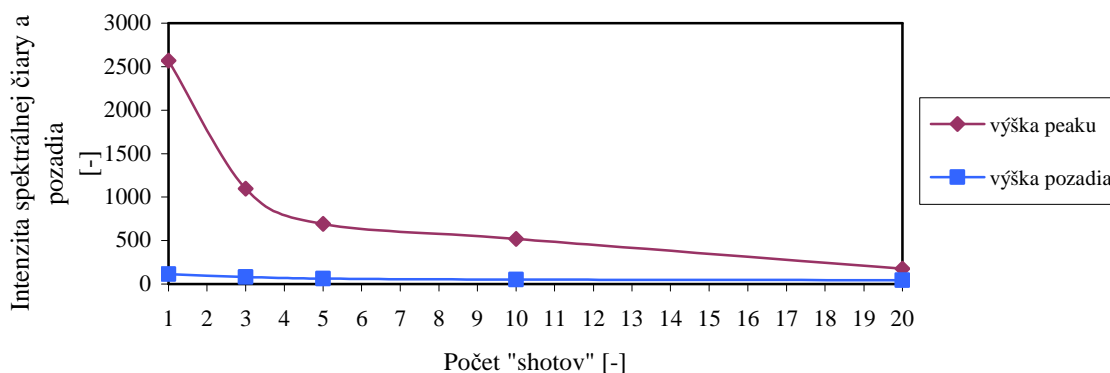
Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia



Graf 4-1 Bavlnený materiál (plátňová väzba) o koncentrácii titánu 227,90 mg/kg

Z grafu je zrejmé, že intenzita spektrálnych čiar klesala postupne, zatiaľ čo intenzita pozadia klesala pomaly (približne hodnoty pri jednotlivých „shotoch“).

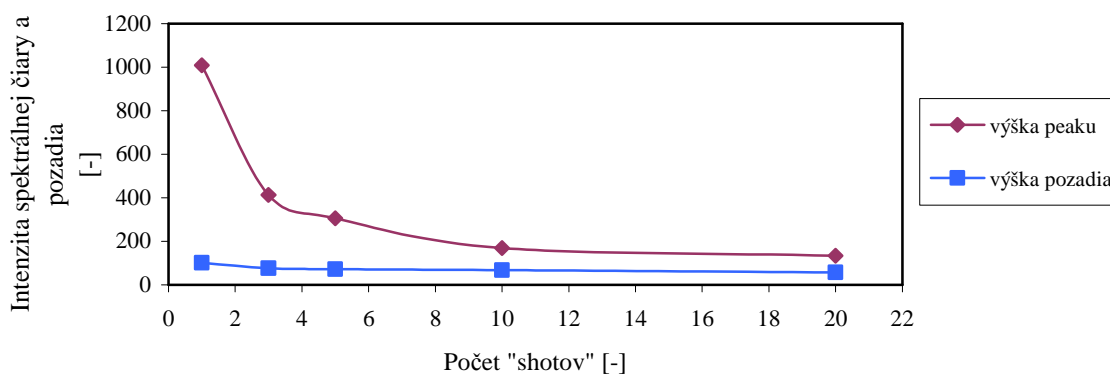
Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia



Graf 4-2 Viskózový materiál o koncentrácii titánu 472 mg/kg

Pri viskózovom materiáli (vid'. graf 4-2) intenzita spektrálnych čiar klesala po prvom „shote“ prudšie, ale intenzita pozadia ostala takmer rovnaká.

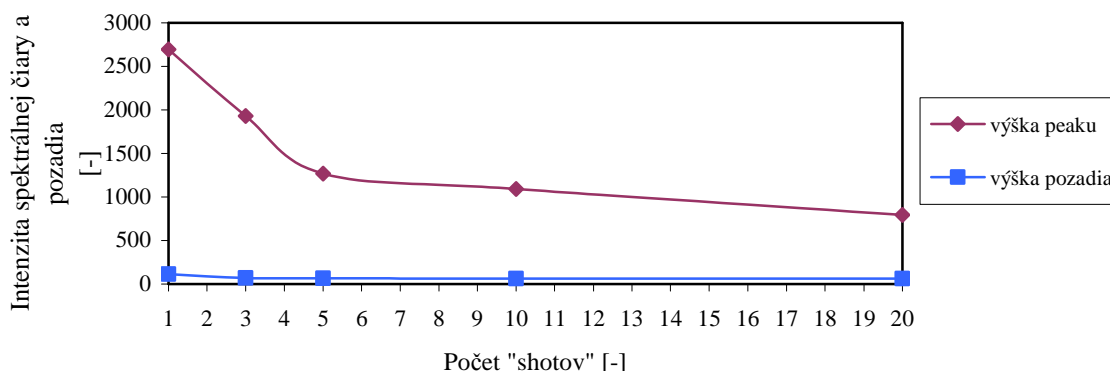
Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia



Graf 4-3 Vlnený materiál o koncentrácii titánu 71,6 mg/kg

Podobne ako v predchádzajúcom prípade intenzita spektrálnych čiar klesala prudšie a intenzita pozadia sa veľmi nemenila.

Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia

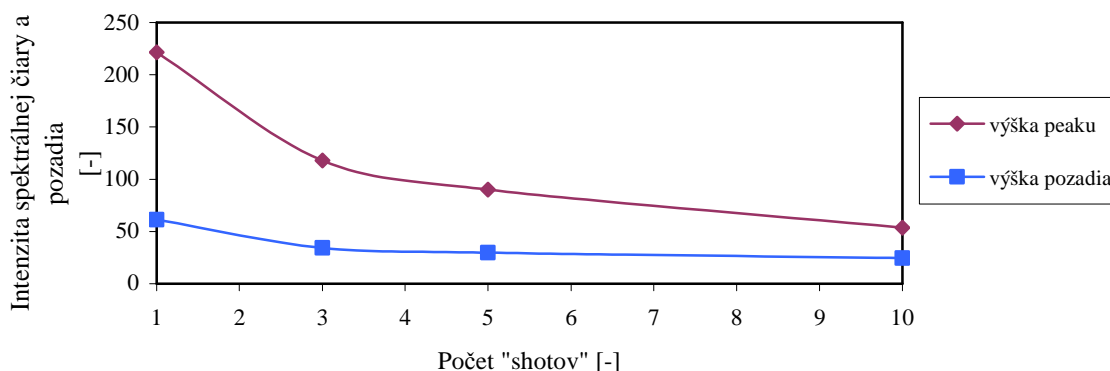


Graf 4-4 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 544,10 mg/kg

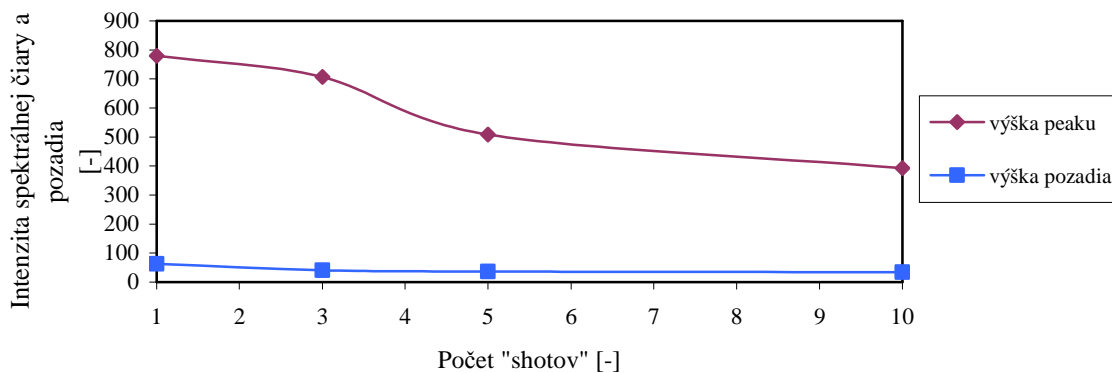
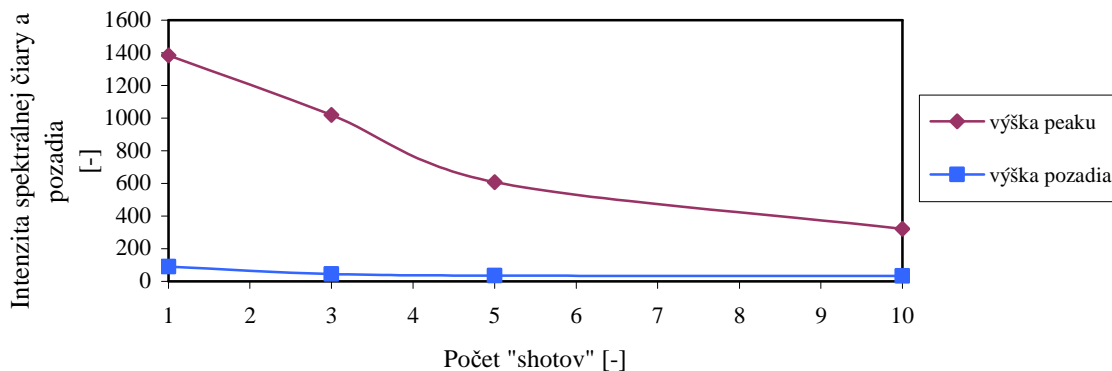
V prípade bavlneného materiálu (keprová väzba) intenzita spektrálnych čiar klesala postupne a intenzita pozadia bola takmer rovnaká.

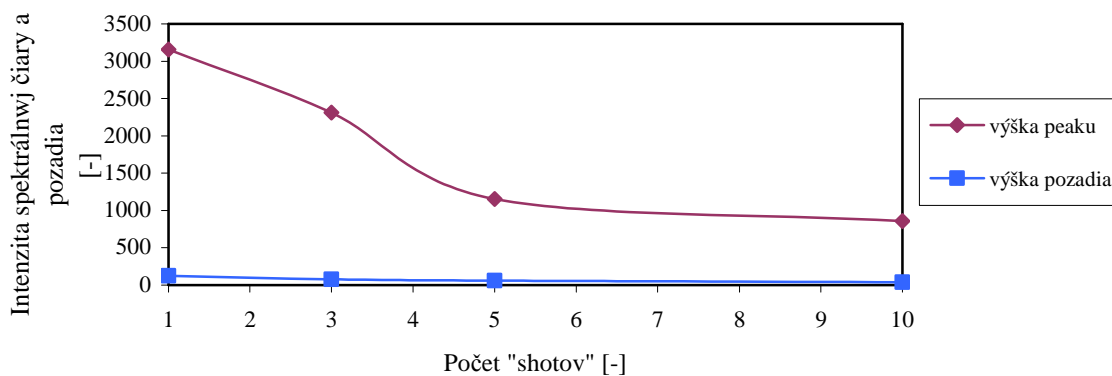
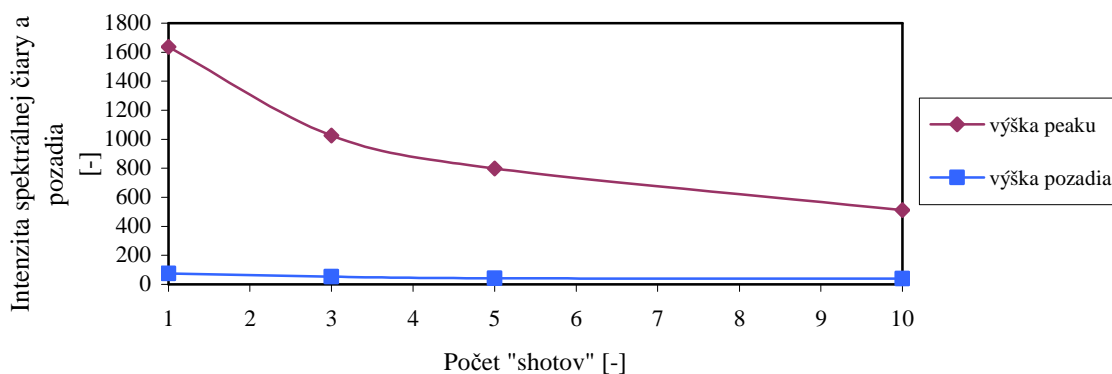
Na ďalších grafoch bavlneného materiálu (keprová väzba) o rôznych koncentráciách titánu (viď graf 4-5 až graf 4-12) sú porovnávané intenzity jednotlivých počtov „shotov“ (1, 3, 5, 10). Je zrejmé, že intenzita spektrálnych čiar postupne klesala pri všetkých koncentráciách a intenzita pozadia sa nijako extrémne nemenila, neklesala prudko.

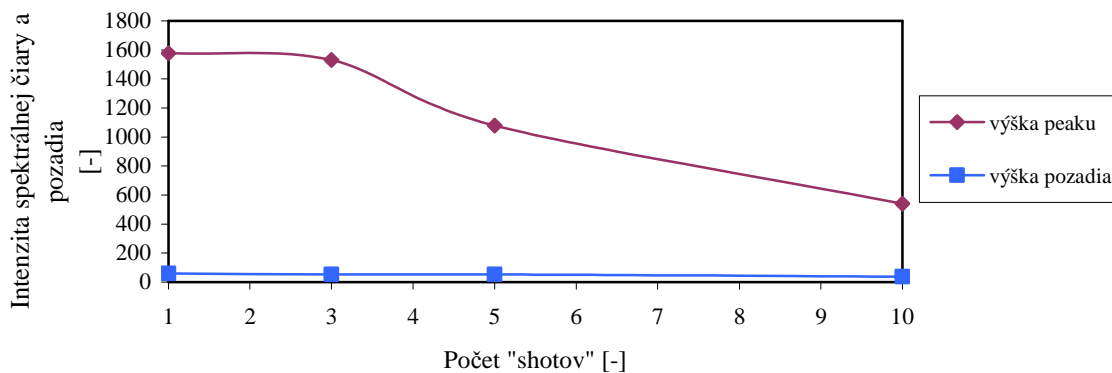
Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia



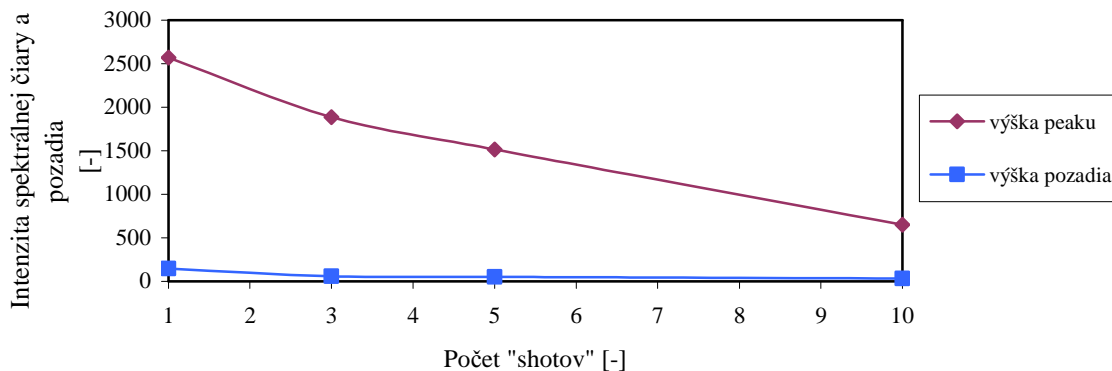
Graf 4-5 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 29,16 mg/kg

Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia*Graf 4-6 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 162,05 mg/kg***Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia***Graf 4-7 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 276,30 mg/kg*

Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia*Graf 4-8 Bavlnený materiál(keprová väzba) o koncentrácii titánu 439,80 mg/kg***Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia***Graf 4-9 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 288,20 mg/kg*

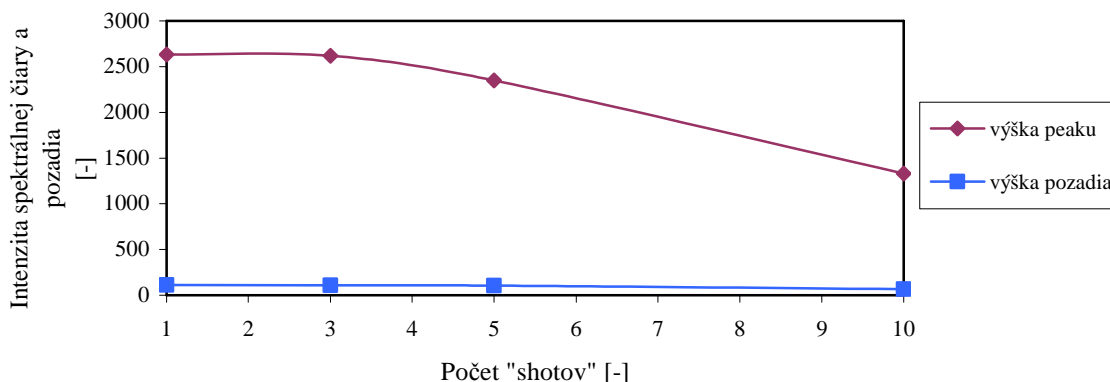
Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia

Graf 4-10 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 365,15 mg/kg

Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia

Graf 4-11 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 378,10 mg/kg

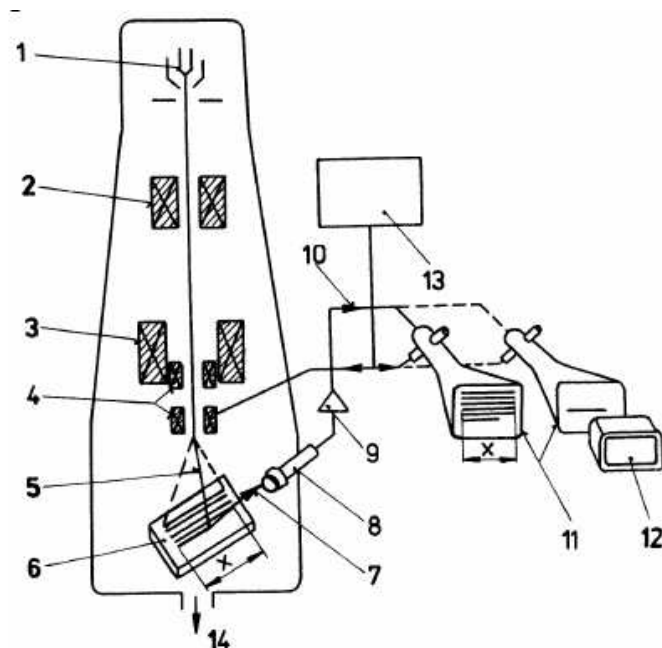
Vplyv počtu "shotov" na intenzitu spektrálnej čiary a pozadia



Graf 4-12 Bavlnený materiál (keprová väzba) o koncentrácii titánu 600,65 mg/kg

4.7 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (REM)

Rastrovacia elektrónová mikroskopia využíva emisiu sekundárnych elektrónov a primárnych odrazených elektrónov na pozorovanie povrchu. Obraz v mikroskope je vytvorený riadkovaním-rastrovaním úzkeho lúča elektrónov po povrchu materiálu. Zväzok primárnych elektrónov prechádza elektrónovou optickou sústavou a cievkami riadkovacieho systému je vychýľovaný tak, že riadok po riadku prechádza vymedzenú plochu povrchu materiálu. Výhodou REM je jej trojrozmerný obraz, veľká hĺbka ostrosti, ktorá je väčšia ako pri svetelnom mikroskope pri rovnakom zväčšení (3000-krát väčšia). Kvalitným výsledkom v REM je dokonalý preparát (suchosť, vodivosť, mechanická pevnosť a stabilita), čistota mikroskopu a dostatočné vákuum. Na nevodivých preparátoch sa hromadí záporný elektrický náboj, ktorý svojím umelým elektrickým poľom pôsobí rušivo. Obraz miestami stráca kontrast a rozlične sa deformuje. Aby sa tomu dalo predísť, tak sa povrch nevodivých preparátov pokrýva veľmi tenkou vrstvou kovu (napr. zlata) pre odvod elektrického náboja, [20][21].

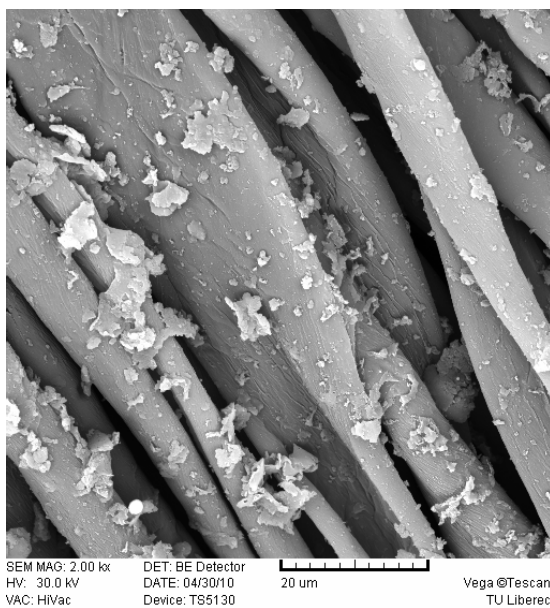
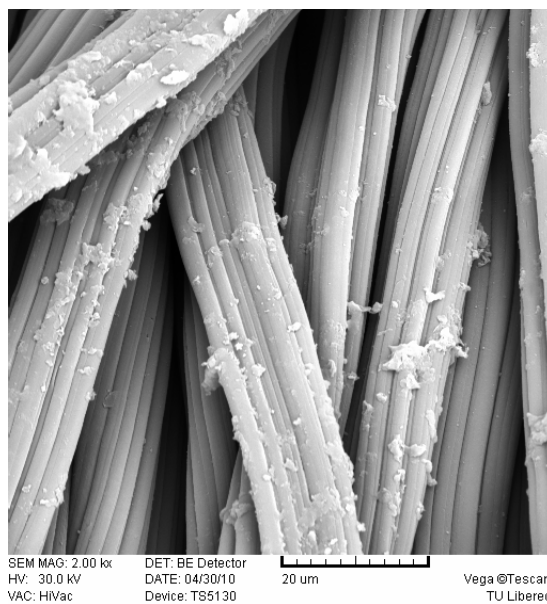
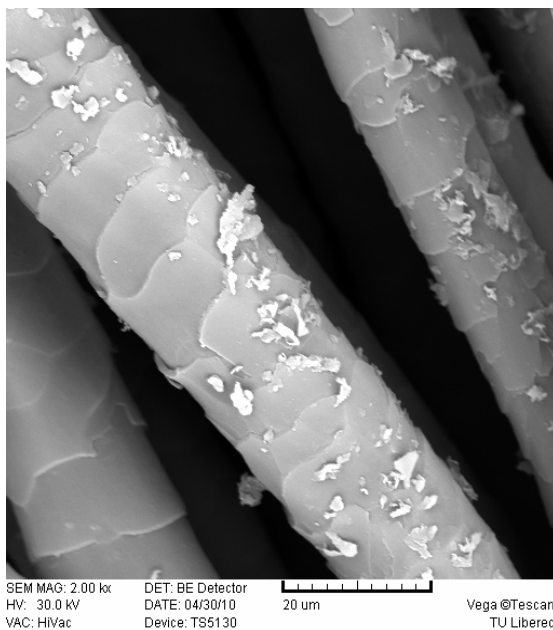
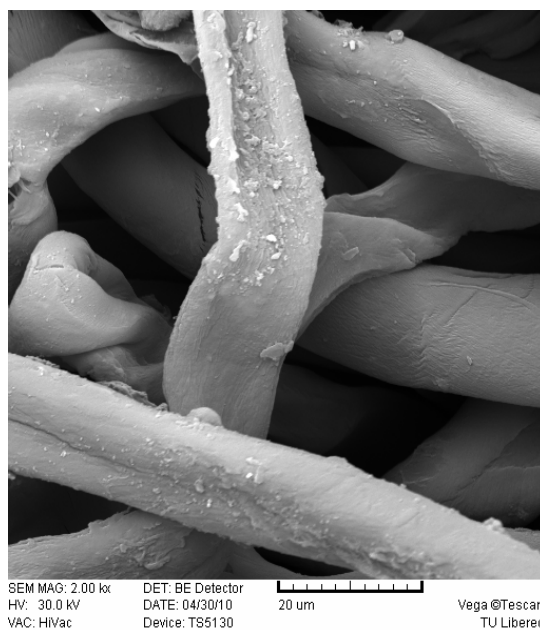


Obrázok 4-17 Schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu, [19]

1-zdroj elektrónov, 2-kondenzor, 3-objektív, 4-vychýľovacie cievky, 5-zväzok primárnych elektrónov, 6-vzorka, 7-sekundárne elektróny, 8-detektor sekundárnych elektrónov, 9-zosilňovač, 10-obrazový signál, 11-obrazovka, 12-fotokamera, 13-generátor rastrovacieho systému, 14-vákuový systém

4.7.1 Meranie REM

Za pomoci REM sa pozoroval povrch textilných materiálov a jeho zmeny po nanesení titánu. Na pozorovanie boli vybrané vzorky z každého materiálu, na ktorých bol nanesený titán o zvolenej koncentrácii. Na každej vzorke (1x1 cm) bol vykonaný iný počet „shotov“ (1, 3, 5, 10, 20). Sledovalo sa, ako taký počet „shotov“ do jedného miesta ovplyvnil povrch vzorky materiálu. Na nasledujúcich obrázkoch je na každom druhu materiálu urobených 10 „shotov“. Ostatné vzorky materiálu, na ktorých boli urobené jednotlivé „shoty“ sú zobrazené v prílohe.

*Obrázok 4-18 Bavlna (plátnová)**Obrázok 4-19 Viskóza**Obrázok 4-20 Vlna**Obrázok 4-21 Bavlna (keprová)*

4.8 Vyhodnotenie

Pripravené vzorky bavlnenej, viskózovej a vlnenej textílie s definovanými koncentráciami titánu boli analyzované metódami LIBS a ICP – OES.

Kalibrácia sa prevádzala na nezávisle vybraných koncentráciach titánu, ktoré odpovedali LIBS-u. Zistilo sa, že podstatne lepšie výsledky sa preukázali u vlneného a bavlneného materiálu (keprová väzba). Odchýlky intenzít titánu nadobúdali lepšie rozostúpenie, zatiaľ čo odchýlky intenzít bavlneného materiálu (plátňová väzba) a viskózoveho materiálu preukazovali stále nerovnomerné rozostúpenie.

Rozptyl intenzít sa prevádzal niekoľkými spôsobmi meraní podľa nami stanoveného rozloženia a počtu bodov. Výsledky ukázali, že sa nenašla nijaká výrazná závislosť na niektorom z možných spôsobov meraní. Rozptyly sa pohybovali v približných hodnotách.

To, ako sa bude chovať povrch textilného materiálu sa prevádzalo pomocou prenikania ľubovoľného počtu „shotov“ na povrch materiálu. Zistili sme, že čím vyšší počet „shotov“ preniklo, tým intenzita spektrálnych čiar a pozadia klesala. Vyplýva z toho, že titán sa mohol po prvom „shote“ odprášiť a nezanechať pre ďalšie „shoty“.

5 ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo oboznámiť sa s laserovým spektrometrom LEA – S500, jeho vlastnosťami a previesť kalibráciu metódy LIBS pomocou nezávisle stanovených koncentrácií titánu na textilný materiál.

Jednou z dôležitých častí experimentu bola príprava vzoriek s určenými koncentraciami titánu. Koncentrácie titánu boli stanovené metódou ICP – OES (Optická emisná spektrometria s indukčne viazaným plazmatom).

Kalibrácia sa prevádzala za presne stanovených podmienok na jednotlivých textilných materiáloch. Zistilo sa, že nie všetky typy materiálov sa chovali po prevedenej kalibrácii rovnako, a že sa zistili u nich rôzne odchýlky intenzít titánu pri jednotlivých koncentraciách. Odchýlky intenzít vlneného a bavlneného materiálu (keprová väzba) mali lepšie výsledky v porovnaní s bavlneným materiálom (plátňová väzba) a viskózovým materiálom.

Rozptyl intenzít titánu sa stanovoval rôznymi spôsobmi podľa ľubovoľného rozloženia a počtu bodov. Zistilo sa, že tieto spôsoby nemali nijakú výraznú závislosť na rozptyle intenzít titánu.

Chovanie povrchu textilného materiálu sme sledovali na prenikaní rôzneho počtu „shotov“ na povrch materiálu a zistili sme, že pravdepodobne sa titán odprášil pri prvom prevedenom „shote“ a pri vyššom počte „shotov“ sa už nemusel nachádzať na povrchu textilného materiálu. Nedošlo k nijakej výraznej zmene ani k nijakému zvláštnemu poškodeniu vlákien.

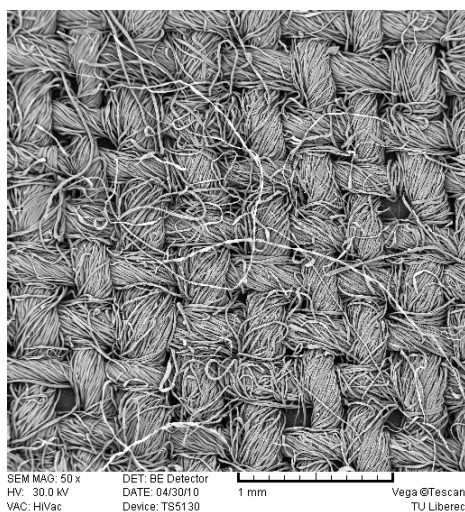
O metódu LIBS je záujem nielen v rôznych odborných článkoch a publikáciách, ale záujem prejavujú aj vedecké a výskumné pracoviská. Je ešte mnoho ďalších postupov a možností, ktoré neboli vyskúšané metódou LIBS. Do budúcnosti by bolo perspektívou a prínosom túto metódu ďalej rozvíjať a aplikovať v rade ďalších oblastí, ako to bolo robené doposiaľ.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

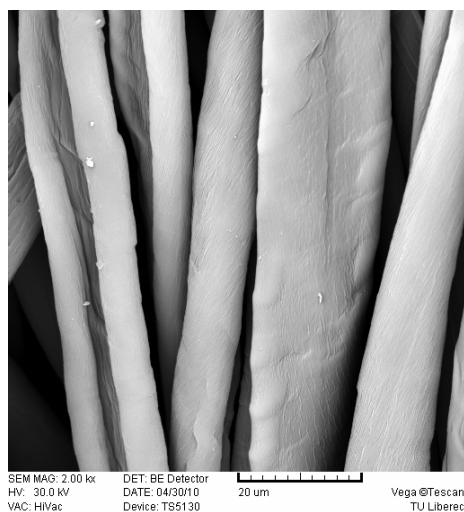
- [1] PASQUINI, C., CORTEZ, J., SILVA, L., GONZAGA, F.B. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Brazil: Review, 2007. CP 6154 13084-971.
- [2] MIZIOLEK, A., PALLESCHI, V., SCHECTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University. Press, 2006.
- [3] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-09].
URL:<<http://209.85.129.132/search?q=cache:hGkzaLnLscYJ:gymhust.cz/projekty/LIBS.pps+v%C3%BDhody+met%C3%B3dy+LIBS&cd=1&hl=cs&ct=clnk&gl=cz>>.
- [4] HORŇÁKOVÁ, M. *Vplyv vlastností na detekciu striebra metódou LIBS*. Liberec, 2009. 67 s. Diplomová práce na Textilní fakultě Univerzity Textilnej na katedre textilní chemie. Vedúca diplomovej práce Mária Průšová.
- [5] RUSSO, R.E., MAO, X., LIU, X., GONZALEZ, J., MAO, S.S. *Laser ablation in analytical chemistry – a review*. Talanta 57, 425, 2002.
- [6] SOLAR TII. *Laser elemental analyzer LEA – S500*. Minsk: User's manual. PART1, 2006.
- [7] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-12].
URL:<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Laser>>.
- [8] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-13].
URL: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=26271>.
- [9] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-09].
URL:<<http://www.lambdaphoto.co.uk/applications/100.200>>.
- [10] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-13].
URL:<<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/laser/laser.htm>>.
- [11] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-14].
URL:<<http://www.lao.cz/vedecke-aplikace/detektory/>>.
- [12] CREMERS, D.A., RADZIEMSKI, L.J. *Handbook of Laser – Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley and Sons, 2006.

- [13] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-11]. URL:<<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/TitaniumUSGOV.jpg>>.
- [14] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-11]. URL:<http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_%28prvek%29>.
- [15] HOFFMAN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W., BAHNEMANN, D.W. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical Reviews, 1995.
- [16] RAJESHWAR, K., CHENTHAMARAKSHAN, S.R., GOERINGER, S., DJUKIC, M. *Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues and implications for environmental remediation.*, Pure Appl. Chem, 2001.
- [17] CORNU, C. J. G. *Photocatalysis under periodic illumination*, California: Institute of Technology Pasadena, 2002.
- [18] KUNCOVÁ, R. *Vývoj robustních testů na měření fotokatalýzy*. Liberec, 2009. 65 s. Diplomová práce na Textilní fakultě Univerzity Technické na katedře textilní chemie. Vedúci diplomovej práce Jakub Wiener.
- [19] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-02-09]. URL:<<http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/pristroje/LIBS.pdf>>.
- [20] KOPÁNI, M. *Rastrovací elektronová mikroskopie*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006.
- [21] *Cite them right – electronic information* [online]. [cit. 2010-05-02]. URL:<http://www.fpt.tnuni.sk/kfim/predmety/rocnik1/nauka_o_materiali/pdf/el_ektronova_mikroskopie_lomy.pdf>.
- [22] KOPACHEVSKII, V. D., KRIVOSHEEVA, M. A. *Use of laser analyser LEA S-500 for analyzing the chemical composition of materials*. Belarus, 2007

Príloha

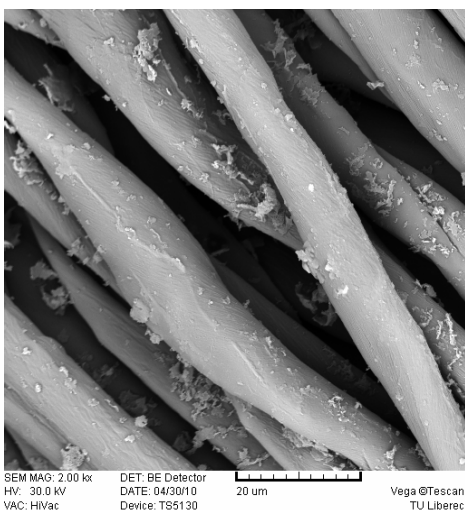


a)

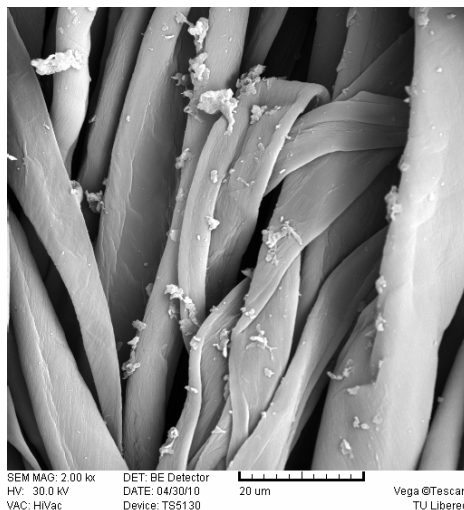


b)

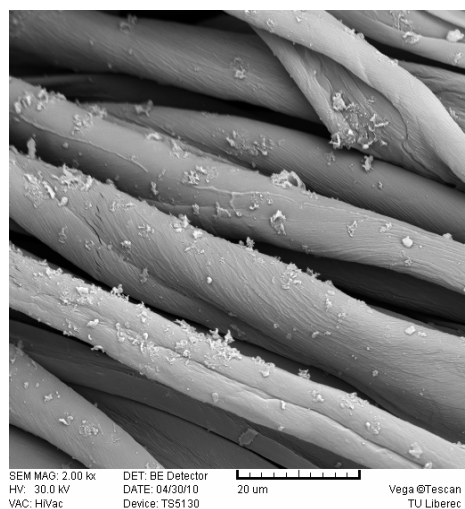
Obrázok 1 a) Väzba plátnovej bavlny (CO), b) CO vlákno



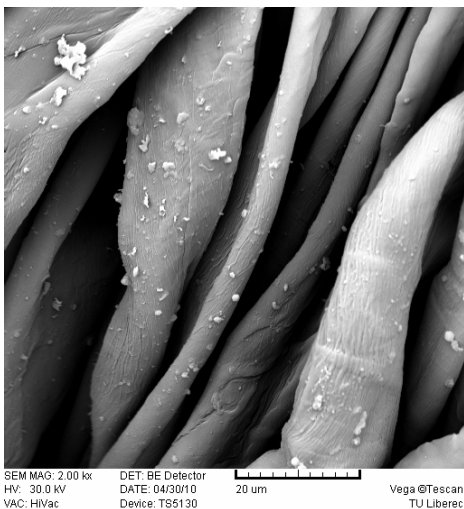
Obrázok 2 CO po 1 „shote“



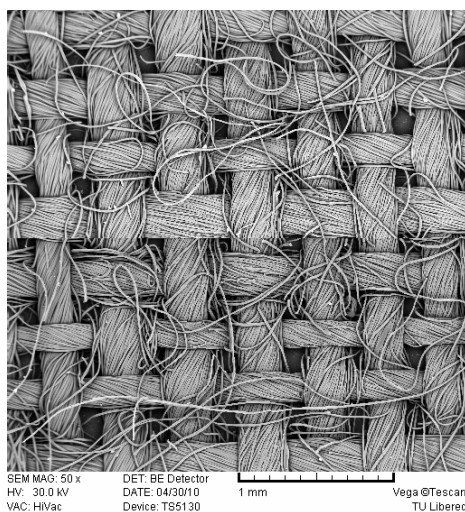
Obrázok 3 CO po 3 „shotoch“



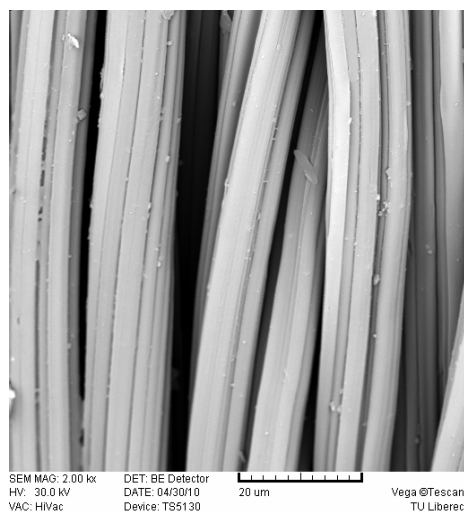
Obrázok 4 CO po 5-tich „shotoch“



Obrázok 5 CO po 20-tich „shotoch“

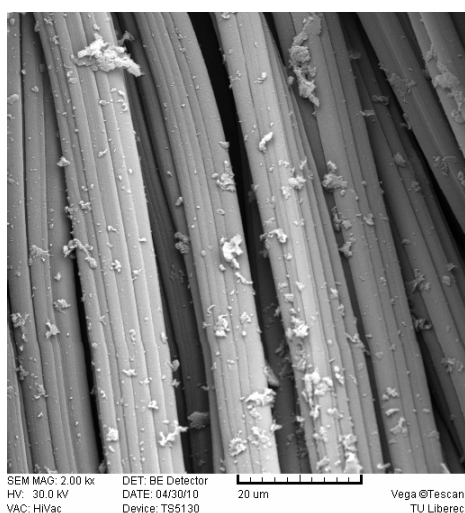


a)

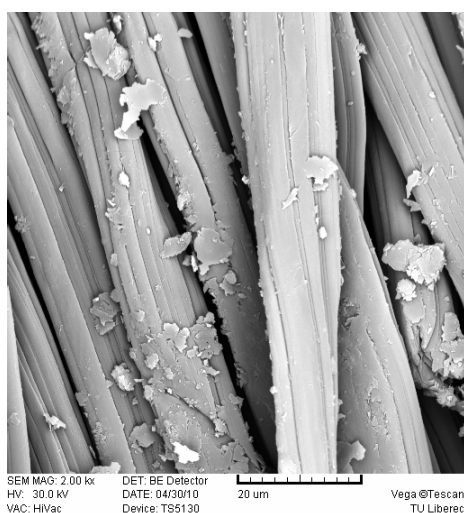


b)

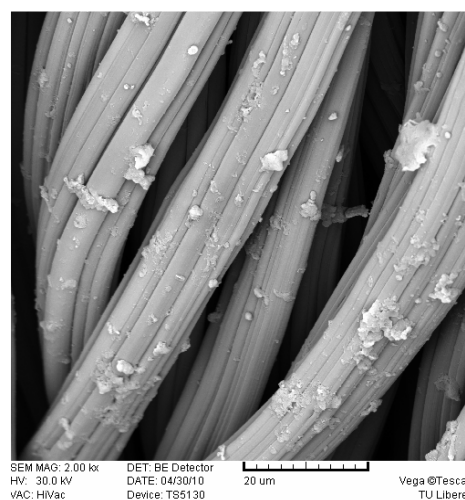
Obrázok 6 a) Väzba viskózy (CV), b) CV vlákno



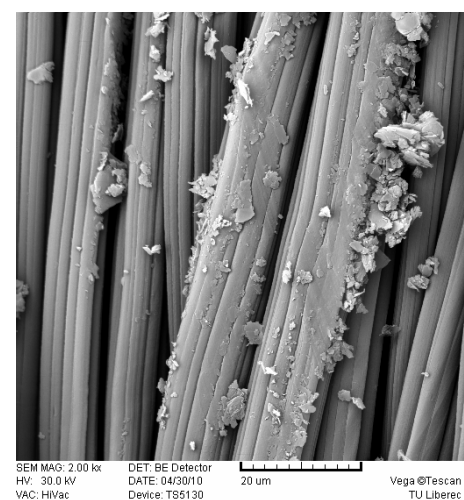
Obrázok 7 CV po 1 „shote“



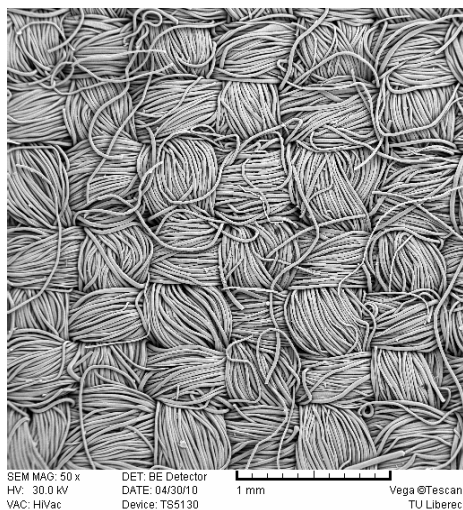
Obrázok 8 CV po 3 „shotoch“



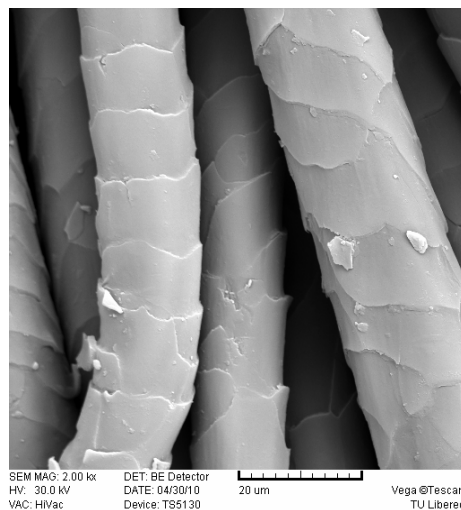
Obrázok 9 CV po 5-tich „shotoch“



Obrázok 10 CV po 20-tich „shotoch“

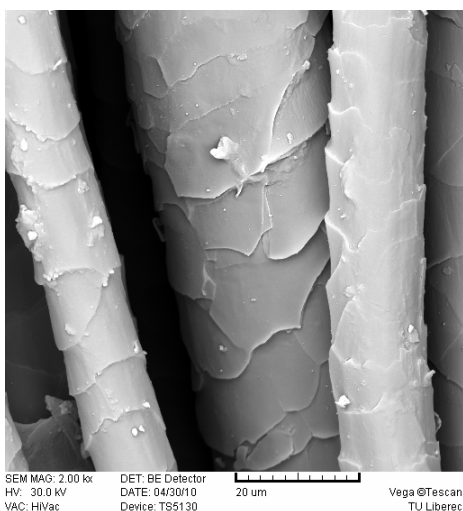


a)

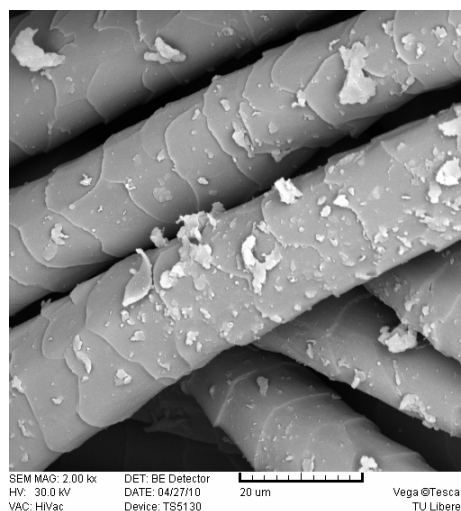


b)

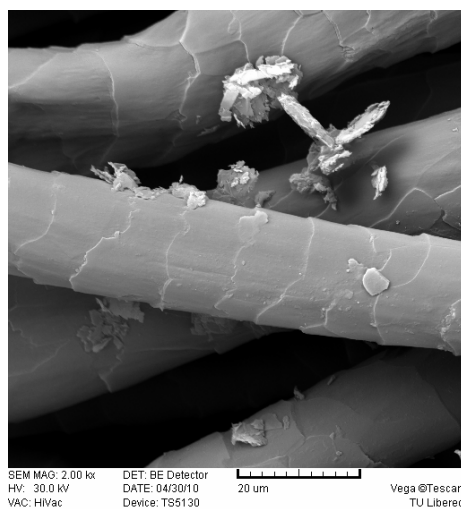
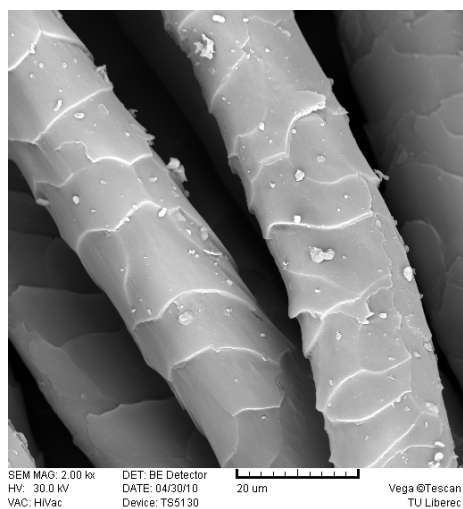
Obrázok 11 a) Vázba vlny (WO), b) WO vlákno



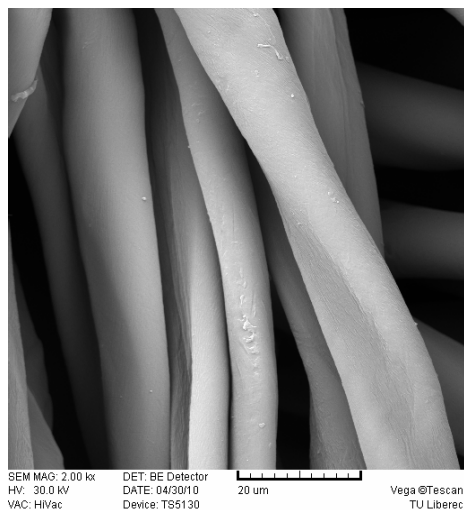
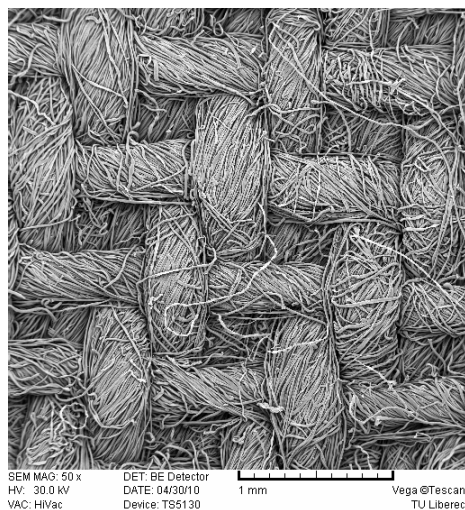
Obrázok 12 WO po 1 shote



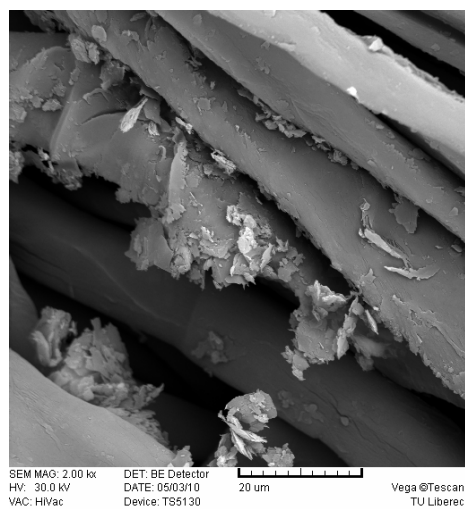
Obrázok 13 WO po 3 „shotoch“



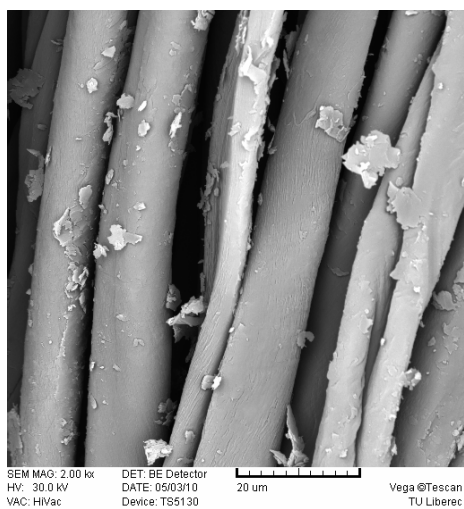
Obrázok 14 WO po 5-tich „shotoch“ Obrázok 15 WO po 20-tich „shotoch“



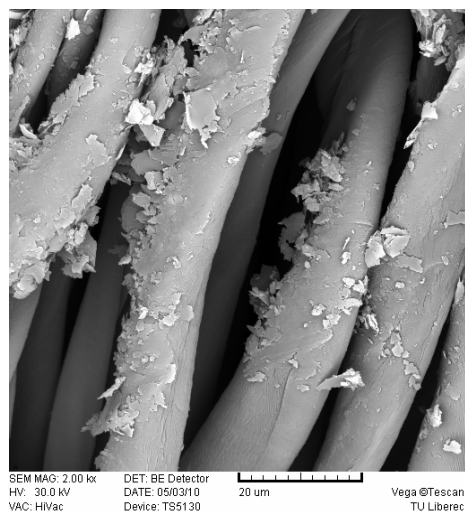
Obrázok 16 a) Vázba keprovej bavlny (CO), b) CO vlákno



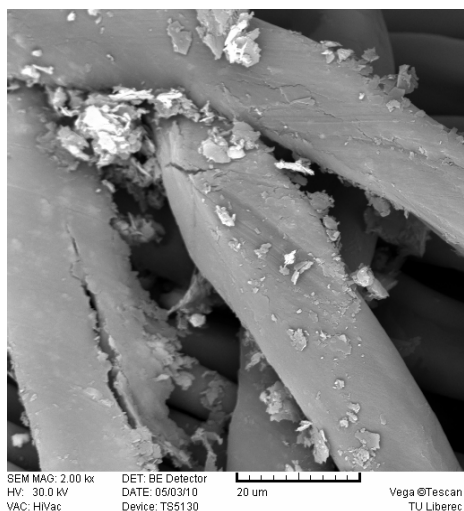
Obrázok 17 CO po 1 shote



Obrázok 18 CO po 3 „shotoch“



Obrázok 19 CO po 5-tich „shotoch“



Obrázok 20 CO po 20-tich „shotoch“